

REC'D PCT/PTO 01 JUL 2004 #2

PCT/JP03/02222

27.03.03

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 24 APR 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 6月27日

出願番号

Application Number:

特願2002-187325

[ST.10/C]:

[JP2002-187325]

出願人

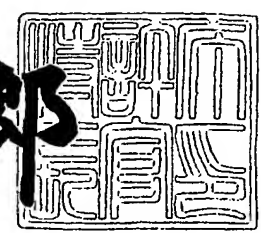
Applicant(s):

旭化成株式会社

2003年 3月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3016106

【書類名】 特許願

【整理番号】 X1020214

【提出日】 平成14年 6月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 53/02

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内

【氏名】 笹川 雅弘

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内

【氏名】 鈴木 勝美

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内

【氏名】 高山 茂樹

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内

【氏名】 白木 利典

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代表者】 山本 一元

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011187

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 軟質重合体及びその重合体組成物

【特許請求の範囲】

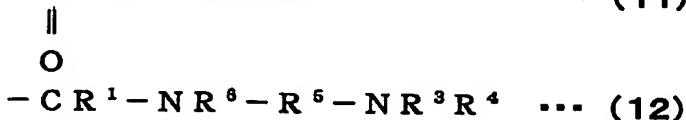
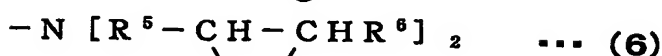
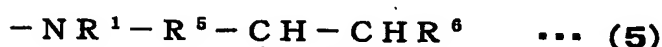
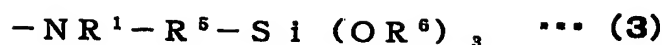
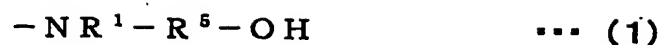
【請求項 1】 共役ジエンとビニル芳香族化合物からなる共重合体の水素添加物であって、（１）ビニル芳香族化合物の含有量が 5 0 重量％越え、9 5 重量％未満、（２）ビニル芳香族化合物重合体ブロック含有量が 5 ～ 6 0 重量％、（３）重量平均分子量が 3 万～1 0 0 万、（４）共重合体中の共役ジエン化合物に基づく二重結合の 7 5 ％以上が水添されている、および（５）粘弾性測定における $\tan \delta$ （損失正接）のピークが $-10 \sim 80^{\circ}\text{C}$ に少なくとも 1 つ存在することを特徴とする軟質重合体。

【請求項 2】 官能基を少なくとも 1 個有する原子団が、少なくとも 1 個結合していることを特徴とする請求項 1 に記載の軟質重合体。

【請求項 3】 水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも 1 個有する原子団が、少なくとも 1 個結合していることを特徴とする請求項 1 に記載の軟質重合体。

【請求項 4】 下記化学式から選ばれる官能基を少なくとも 1 個有する原子団、が少なくとも 1 個結合していることを特徴とする請求項 1 に記載の軟質重合体。

【化1】



(上式で、 $R^1 \sim R^4$ は、水素又は炭素数1～24の炭化水素基、あるいは水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を有する炭素数1～24の炭化水素基。 R^5 は炭素数1～48の炭化水素鎖、あるいは水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基

から選ばれる官能基を有する炭素数1～48の炭化水素鎖。なお $R^1 \sim R^4$ の炭化水素基、及び R^5 の炭化水素鎖中には、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素、窒素、シリコン等の元素が結合していても良い。 R^6 は水素又は炭素数1～8のアルキル基である)

【請求項5】 軟質重合体に結合している官能基に、さらに架橋剤が結合していることを特徴とする請求項2～4のいずれかに記載の軟質重合体。

【請求項6】 架橋剤が、水酸基、カルボキシ基、酸無水物基、イソシアネート基、エポキシ基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を含有することを特徴とする請求項5に記載の軟質重合体。

【請求項7】 ビニル芳香族化合物重合体ブロックAを少なくとも2個及び共役ジエンとビニル芳香族化合物とのランダム共重合体ブロックBを少なくとも1個からなることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の軟質重合体。

【請求項8】 引張残留歪率が、50%以下であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の軟質重合体

【請求項9】 分子量分布が1.5～5.0であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の軟質重合体。

【請求項10】 請求項1～9のいずれかに記載の軟質重合体(a)1～99重量部、と熱可塑性樹脂及びゴム状重合体からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分(b)99～1重量部からなる重合体組成物。

【請求項11】 請求項1～4のいずれかに記載の軟質重合体である成分(a-1)1～99重量%、熱可塑性樹脂及びゴム状重合体からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分(b)99～1重量%からなる組成物100重量部と、架橋剤成分(p)0.01～20重量部からなる重合体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、柔軟性、耐磨耗性、耐油性に優れ、引張残留歪率が少ない軟質重合体及び該軟質重合体と他の熱可塑性樹脂やゴム状重合体を組み合わせた重合体組成物に関する。

また、本発明は、柔軟性、耐磨耗性に優れ、引張残留歪が少ない官能基含有変性軟質重合体及び該変性軟質重合体と他の熱可塑性樹脂やゴム状重合体を組み合わせた重合体組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなるブロック共重合体は、比較的ビニル芳香族炭化水素が少ない場合、加硫をしなくても加硫された天然ゴムや合成ゴムと同様の弾性を常温にて有し、しかも高温では熱可塑性樹脂と同様の加工性を有することから、履き物、プラスチック改質、アスファルト改質、粘接着材等の分野で広く利用されている。又、比較的ビニル芳香族炭化水素含有量が多い場合は、透明で耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂が得られることから、食品包装容器、家庭用製品、家電・工業部品等の包装材料、玩具などに利用されている。更に、これらの共重合体の水添物は、耐候性、耐熱性に優れることから、上記の用途分野以外に、自動車部品や医療器具等にも幅広く実用化されている。

【0003】

しかしながら、比較的ビニル芳香族炭化水素が少ないブロック共重合体は、柔軟性は良好であるものの耐磨耗性に劣るという欠点があり、その用途を更に拡大する上で制約となっている。一方、従来の比較的ビニル芳香族炭化水素含有量が多いブロック共重合体は柔軟性に劣り、軟質材料として適当でなかった。近年、比較的ビニル芳香族炭化水素含有量が多いブロック共重合体において、柔軟性を有する材料を得る試みが特表平10-501833号公報で行われているが、かかる方法で得られた共重合体は耐磨耗性が十分でなかった。

一方、特開平2-300250号公報には、イソプレン、若しくはイソプレン-ブタジエン混合物から成り、3, 4結合及び1, 2結合含有量を40%以上にすることにより、0℃以上に $\tan \delta$ の主分散のピークを有するブロック含有ブロック共重合体が開示されているが、かかるブロック共重合体は耐磨耗性や耐油性が十分でなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、柔軟性、耐磨耗性、耐油性に優れ、引張残留歪率が少ない軟質重合体を提供することにある。さらに本発明の目的は、該軟質重合体を他の熱可塑性樹脂やゴム状重合体とブレンドした場合に、耐衝撃性、引張強度、成形加工性等に優れた組成物を提供することにある。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、本発明者らは特定のビニル芳香族化合物含有量及び特定のビニル芳香族化合物重合体ブロック含有量を有し、しかも粘弾性測定における $\tan \delta$ （損失正接）のピークが特定の温度範囲に少なくとも1つ存在する共役ジエンとビニル芳香族化合物との共重合体の水素添加物が上記課題を効果的に解決することを見だし、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 6 】

即ち本発明は、

共役ジエンとビニル芳香族化合物からなる共重合体の水素添加物であって、

(1) ビニル芳香族化合物の含有量が50重量%越え、95重量%未満、(2) ビニル芳香族化合物重合体ブロック含有量が5～60重量%、(3) 重量平均分子量が3万～100万、(4) 共重合体中の共役ジエン化合物に基づく二重結合の75%以上が水添されている、および(5) 粘弾性測定における $\tan \delta$ （損失正接）のピークが $-10 \sim 80^{\circ}\text{C}$ に少なくとも1つ存在する、ことを特徴とする軟質重合体、及び該軟質重合体に官能基が結合している変性軟質重合体、更に該変性軟質重合体に架橋剤を反応させた二次変性軟質重合体を提供するものである。

また、本発明は、該軟質重合体又は該変性軟質重合体、或いは該二次変性軟質重合体と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体からなる重合体組成物を提供するものである。

【 0 0 0 7 】

以下本発明を詳細に説明する。

本発明の軟質重合体は、共役ジエンとビニル芳香族化合物からなる共重合体の水素添加物である。また、該軟質重合体に官能基を少なくとも1個有する原子団

が少なくとも1個結合している軟質重合体（以下、変性軟質重合体と呼ぶ）、該変性軟質重合体に架橋剤を反応させた軟質重合体（以下、二次変性軟質重合体と呼ぶ）である。以下の説明においては、軟質重合体、変性軟質重合体及び二次変性軟質重合体を総称して軟質重合体等と呼ぶ。

【0008】

本発明において、軟質重合体等におけるビニル芳香族化合物の含有量は50重量%越え、95重量%未満、好ましくは60重量%越え、90重量%未満、更に好ましくは62～88重量%である。ビニル芳香族化合物の含有量が50重量%以下の場合、耐磨耗性や耐油性が劣ったものとなる。また、95重量%以上の場合は、柔軟性が悪化するだけでなく、樹脂組成物とした場合、耐衝撃性が改良できない。尚本発明において、軟質重合体等におけるビニル芳香族化合物の含有量は、水素添加前の共重合体や水素添加後の共重合体を検体として、紫外分光光度計、赤外分光光度計や核磁気共鳴装置（NMR）等を用いて知ることができる。

【0009】

本発明の軟質重合体等において、該重合体中のビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量は5～60重量%、好ましくは8～50重量%、更に好ましくは10～40重量%、とりわけ好ましくは12～35重量%である。ビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量が5重量%未満の場合には引張残留歪率が多く、応力で変形した後の形状復元性が劣る。また、60重量%を超える場合は柔軟性が劣るため好ましくない。該重合体中のビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量を上記範囲に調整することにより、例えば引張速度200mm/minの条件下で引張破断伸びが100%以上、好ましくは200%以上、更に好ましくは300%以上の軟質重合体等を得ることができる。

【0010】

本発明において、ビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量は、四酸化オスミウムを触媒として水素添加前の共重合体をターシャリーブチルヒドロパーオキサイドにより酸化分解する方法（I. M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946)に記載の方法。以後、四酸化オスミウム酸法と呼ぶ。）で測定できる。また、ビニル芳香族化合物重合体ブロッ

クの含有量は、水素添加前の共重合体や水素添加後の共重合体を検体として、核磁気共鳴装置（NMR）を用いて（Y. Tanaka, et al., RUBBER CHEMISTRY and TECHNOLOGY 54, 685（1981）に記載の方法。以後、NMR法と呼ぶ。）測定しても良い。尚この場合、四酸化オスミウム酸法により水素添加前の共重合体を用いて測定したビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量（ O_s とする）とNMR法により水添後の共重合体を用いて測定したビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量（ N_s とする）には、下記の相関関係がある。

$$(O_s) = -0.012 (N_s)^2 + 1.8 (N_s) - 13.0 \quad \cdots \text{式 (F)}$$

【0011】

従って、本発明においてNMR法で水添後の共重合体のビニル芳香族化合物重合体ブロック含有量を求める場合、上式（F）で求められた（ O_s ）の値を本発明で規定するビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量とする。

尚、本発明において水添共重合体等におけるビニル芳香族化合物のブロック率（該ブロック率とは、該共重合体中の全ビニル芳香族化合物量に対するビニル芳香族化合物重合体ブロック量の割合をいう）は、5～60重量%であり、好ましくは5重量%以上50重量%未満、さらに好ましくは45～10重量%、最も好ましくは40重量%以下20重量%を超える範囲であることが推奨され、かかる領域においてより柔軟性に優れた軟質重合体等あるいは重合体組成物が得られる。

【0012】

本発明の軟質重合体等の重量平均分子量は3万～100万、好ましくは5万～80万、更に好ましくは10万～50万、とりわけ好ましくは15万～40万である。重量平均分子量が3万未満の場合は機械的強度や耐傷付き性に劣り、100万を超える場合は成形加工性に劣るため好ましくない。

本発明において、分子量分布は10以下、一般に1.05～8、好ましくは1.1～5であるが、成形加工性を重視する場合1.5～5が好ましく、より好ましくは1.6～4.5、更に好ましくは1.8～4であることが推奨される。軟

質重合体等の分子量は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー（GPC）による測定を行い、クロマトグラムピークの分子量を、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線（標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成）を使用して求めた重量平均分子量である。軟質重合体等の分子量分布は、同様にGPCによる測定から求めることができ、重量平均分子量と数平均分子量の比率である。

【 0 0 1 3 】

本発明の軟質重合体等は共役ジエンとビニル芳香族化合物からなる共重合体の水素添加物であり、共重合体中の共役ジエン化合物に基づく二重結合の75%以上、好ましくは85%以上、更に好ましくは90%以上、特に好ましくは95%以上が水添されている。水添率が75%未満の場合は、軟質重合体等の耐磨耗性が劣る。軟質重合体等の水添率は、赤外分光光度計や核磁気共鳴装置（NMR）等を用いて知ることができる。

【 0 0 1 4 】

本発明において、水素添加前の共重合体において共役ジエン部分のミクロ構造（シス、トランス、ビニルの比率）は、後述する極性化合物等の使用により任意に変えることができ、一般的に共役ジエンとして1, 3-ブタジエンを使用した場合には、1, 2-ビニル結合量は5~80%、好ましくは10~60%、共役ジエンとしてイソプレンを使用した場合又は1, 3-ブタジエンとイソプレンを併用した場合には、1, 2-ビニル結合と3, 4-ビニル結合の合計量は一般に3~75%、好ましくは5~60%であるが、耐磨耗性の点でビニル結合量（1, 2-ビニル結合と3, 4-ビニル結合の合計量を、以後ビニル結合量と呼ぶ。）は、8~35%、好ましくは9~25%、更に好ましくは10~20%であることが推奨される。ビニル結合量は、水素添加前の共重合体を検体とした赤外分光光度計による測定（例えば、ハンプトン法）や、水素添加前の共重合体又は水素添加後の共重合体を検体とした核磁気共鳴装置（NMR）による測定により把握することができる。

【 0 0 1 5 】

また、本発明において、水素添加前の共重合体鎖中におけるビニル結合量の最

大値と最小値との差が10%未満、好ましくは8%以下、更に好ましくは6%以下であることが軟質重合体の耐傷付き性等の点で推奨される。共重合体鎖中のビニル結合は、均一に分布していてもテーパー状に分布していても良い。ここで、ビニル結合量の最大値と最小値との差とは、重合条件、すなわちビニル量調整剤の種類、量及び重合温度で決定されるビニル量の最大値と最小値との差である。共役ジエン重合体鎖中のビニル結合量の最大値と最小値との差は、例えば共重合体の製造時の重合温度によって制御することができる。第3級アミン化合物またはエーテル化合物のようなビニル量調整剤の種類と量が一定の場合、重合中のポリマー鎖に組み込まれるビニル結合量は、重合温度によって決まる。従って、等温で重合した重合体はビニル結合が均一に分布した重合体となる。これに対し、昇温で重合した重合体は、初期（低温で重合）が高ビニル結合量、後半（高温で重合）が低ビニル結合量といった具合にビニル結合量に差のある重合体となる。

【0016】

本発明の軟質重合体等は、該軟質重合体等の粘弾性測定において、 $\tan \delta$ （損失正接）のピークが $-10 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $5 \sim 50^{\circ}\text{C}$ に少なくとも1つ存在する。本発明で規定する $-10 \sim 85^{\circ}\text{C}$ の温度範囲に存在する $\tan \delta$ のピークは、軟質重合体等の重合体鎖中における共役ジエンとビニル芳香族化合物とのランダム共重合体部分に起因するピークである。このランダム共重合体部分に起因するピークの存在が -10°C 未満の場合耐磨耗性や耐油性が劣り、 80°C を超える場合は柔軟性に劣るため好ましくない。本発明において、軟質重合体等の重合体鎖中に結合しているビニル芳香族化合物重合体ブロックに起因する $\tan \delta$ のピークの存在位置は特に制限はないが、一般に 80°C を超え、 150°C の温度範囲内に存在する。

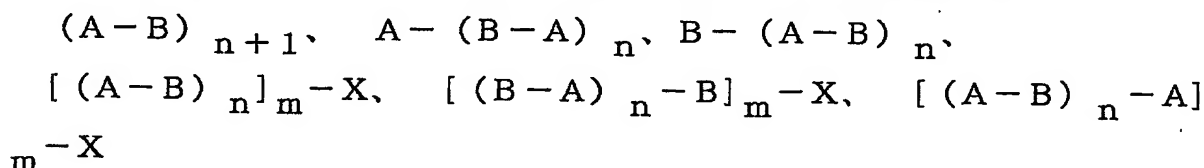
【0017】

本発明の軟質重合体等は、ビニル芳香族化合物重合体ブロックAを少なくとも2個及び共役ジエンとビニル芳香族化合物とのランダム共重合体ブロックBを少なくとも1個からなるブロック共重合体であることが好ましい。軟質重合体等がかかるブロック共重合体の場合、引張残留歪率が少ない共重合体が得られ、引張残留歪率を50%以下、好ましくは30%以下、更に好ましくは25%以下、と

りわけ好ましくは20%以下とすることが推奨される。ここで引張残留歪率とは、引張破断試験において試験片を破断するまで引っ張り、破断して24時間後の残留伸びを破断伸びで叙した値(%)である。

【0018】

ビニル芳香族化合物重合体ブロックAを少なくとも2個及び共役ジエンとビニル芳香族化合物とのランダム共重合体ブロックBを少なくとも1個からなるブロック共重合体は、例えば下記一般式で表されるような構造を有する。



(上式において、Aはビニル芳香族化合物重合体ブロックであり、Bは共役ジエンとビニル芳香族化合物とのランダム共重合体ブロックである。ブロックAとブロックBとの境界は必ずしも明瞭に区別される必要はない。又、nは1以上の整数、好ましくは1～5の整数である。mは2以上の整数、好ましくは2～11の整数である。Xはカップリング剤の残基又は多官能開始剤の残基を示す。ブロック共重合体中にブロックA及びブロックBがそれぞれ複数存在する場合、それらの分子量や組成等の構造は同一でも、異なっても良い。また、Xに結合しているポリマー鎖の構造は同一でも、異なっても良い。尚、カップリング剤としては四塩化ケイ素等の多価ハロゲン化有機ケイ素化合物、四塩化スズ等の多価ハロゲン化有機スズ化合物、エポキシ化大豆油、2～6官能のエポキシ基含有化合物、ポリハロゲン化炭化水素、カルボン酸エステル、ジビニルベンゼン等のポリビニル化合物、炭酸ジメチル等の炭酸ジアルキル類などが挙げられる。)

【0019】

上記において、ブロックBにおける共役ジエンとビニル芳香族化合物との割合は、該ブロックに起因する $\tan \delta$ のピークが本発明で規定する温度範囲に存在するように調整される。ブロックB中のビニル芳香族化合物は均一に分布していても、又テーパー状に分布していてもよい。又、該ブロックBには、ビニル芳香族化合物が均一に分布している部分及び／又はテーパー状に分布している部分がそれぞれ複数個共存していてもよい。更に、該ブロックBには、ビニル芳香族炭

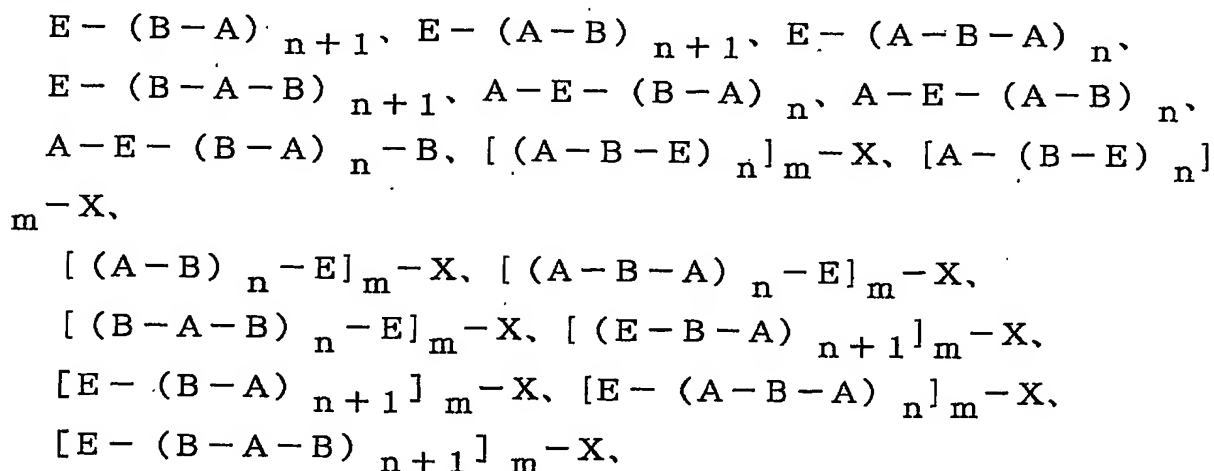
化水素含有量が異なる部分が複数個共存してもよい。本発明の軟質重合体等は、上記一般式で表されるブロック共重合体の任意の混合物でも良い。また、軟質重合体等にビニル芳香族化合物重合体や A-B 構造を有する共重合体が混合されていても良い。

【0020】

本発明においては、 $\tan \delta$ のピークが本発明で規定する温度範囲外に存在する重合体ブロック、例えば共役ジエンを 50 wt % 以上含有する共役ジエンとビニル芳香族炭化水素との共重合体ブロック及び／又は共役ジエン単独重合体ブロック（以後、これらをブロック E と呼ぶ）が重合体鎖中に存在しても良い。ブロック E におけるビニル結合量は、30 % 以下、好ましくは 5 ~ 25 %、更に好ましくは 10 ~ 20 % であることが引張伸び特性等の点で推奨される。特にブロック E は、かかる範囲のビニル結合量を有する共役ジエン単独重合体ブロックが好ましい。

【0021】

ブロック E を含有するブロック共重合体は、例えば下記一般式で表されるような構造を有する。



【0022】

本発明において共役ジエンは 1 対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、例えば 1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン（イソプレン）、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエンなどであるが、特に一般的なもの

のとしては1, 3-ブタジエン、イソプレンが挙げられる。これらは一種のみならず二種以上を使用してもよい。また、ビニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1, 1-ジフェニルエチレン、N, N-ジメチル-p-アミノエチルスチレン、N, N-ジエチル-p-アミノエチルスチレン等があげられ、これらは一種のみならず二種以上を使用してもよい。

【0023】

本発明において、水素添加前の共重合体は、例えば、炭化水素溶媒中で有機アルカリ金属化合物等の開始剤を用いてアニオンリビング重合により得られる。炭化水素溶媒としては、例えばn-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタンの如き脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘプタンの如き脂環式炭化水素類、また、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンの如き芳香族炭化水素である。

【0024】

また、開始剤としては、一般的に共役ジエン化合物及びビニル芳香族化合物に対しアニオン重合活性があることが知られている脂肪族炭化水素アルカリ金属化合物、芳香族炭化水素アルカリ金属化合物、有機アミノアルカリ金属化合物等が含まれ、アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム等である。好適な有機アルカリ金属化合物としては、炭素数1から20の脂肪族および芳香族炭化水素リチウム化合物であり、1分子中に1個のリチウムを含む化合物、1分子中に複数のリチウムを含むジリチウム化合物、トリリチウム化合物、テトラリチウム化合物が含まれる。具体的にはn-プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、n-ペンチルリチウム、n-ヘキシルリチウム、ベンジルリチウム、フェニルリチウム、トリルリチウム、ジイソプロペニルベンゼンとsec-ブチルリチウムの反応生成物、さらにジビニルベンゼンとsec-ブチルリチウムと少量の1, 3-ブタジエンの反応生成物等があげられる。

【0025】

さらに、米国特許5, 708, 092号明細書に開示されている1-(t-ブ

トキシ) プロピルリチウムおよびその溶解性改善のために1～数分子のイソプレンモノマーを挿入したリチウム化合物、英国特許2, 241, 239号明細書に開示されている1-(*t*-ブチルジメチルシロキシ)ヘキシルリチウム等のシロキシ基含有アルキルリチウム、米国特許5, 527, 753号明細書に開示されているアミノ基含有アルキルリチウム、ジイソプロピルアミドリチウムおよびヘキサメチルジシラジドリチウム等のアミノリチウム類も使用することができる。

【0026】

本発明において有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物を共重合する際に、重合体に組み込まれる共役ジエン化合物に起因するビニル結合(1, 2または3, 4結合)量の調整や共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物とのランダム共重合性を調整するために、調整剤として第3級アミン化合物またはエーテル化合物を添加することができる。第3級アミン化合物としては一般式 $R_1R_2R_3N$ (ただし R_1 、 R_2 、 R_3 は炭素数1から20の炭化水素基または第3級アミノ基を有する炭化水素基である)の化合物である。たとえば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、*N*、*N*-ジメチルアニリン、*N*-エチルピペリジン、*N*-メチルピロリジン、*N*、*N*、*N'*、*N'*-テトラメチルエチレンジアミン、*N*、*N*、*N'*、*N'*-テトラエチルエチレンジアミン、1, 2-ジピペリジノエタン、トリメチルアミノエチルピペラジン、*N*、*N*、*N'*、*N''*、*N''*-ペンタメチルエチレントリアミン、*N*、*N'*-ジオクチル-*p*-フェニレンジアミン等である。

【0027】

またエーテル化合物としては、直鎖状エーテル化合物および環状エーテル化合物から選ばれ、直鎖状エーテル化合物としてはジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル等のエチレングリコールのジアルキルエーテル化合物類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のジエチレングリコールのジアルキルエーテル化合物類が挙げられる。また、環状エーテル化合物としてはテトラヒドロフラン、ジオキサン、2, 5

ージメチルオキシラン、2, 2, 5, 5-テトラメチルオキシラン、2, 2-ビス(2-オキシラニル)プロパン、フルフリルアルコールのアルキルエーテル等が挙げられる。

【0028】

本発明において有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物を共重合する方法は、バッチ重合であっても連続重合であっても、或いはそれらの組み合わせであってもよい。特に分子量分布を好ましい適正範囲に調整する上で連続重合方法が推奨される。重合温度は、一般に0℃乃至180℃、好ましくは30℃乃至150℃である。重合に要する時間は条件によって異なるが、通常は48時間以内であり、特に好適には0.1乃至10時間である。又、重合系の雰囲気は窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気にすることが好ましい。重合圧力は、上記重合温度範囲でモノマー及び溶媒を液相に維持するに十分な圧力の範囲で行えばよく、特に限定されるものではない。更に、重合系内は触媒及びリビングポリマーを不活性化させるような不純物、例えば水、酸素、炭酸ガスなどが混入しないように留意する必要がある。

【0029】

本発明の第2の発明である変性軟質重合体は、重合体の少なくとも1つの重合体鎖末端に極性基含有原子団が結合した変性共重合体である。極性基含有原子団としては、例えば水酸基、カルボキシ基、カルボニル基、チオカルボニル基、酸ハロゲン化物基、酸無水物基、カルボン酸基、チオカルボン酸基、アルデヒド基、チオアルデヒド基、カルボン酸エステル基、アミド基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、リン酸基、リン酸エステル基、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、ピリジル基、キノリン基、エポキシ基、チオエポキシ基、スルフィド基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、ハロゲン化ケイ素基、シラノール基、アルコキシケイ素基、ハロゲン化スズ基、アルコキシスズ基、フェニルスズ基等から選ばれる極性基を少なくとも1種含有する原子団が挙げられる。

【0030】

変性共重合体は、共重合体の重合終了時にこれらの極性基含有原子団を有する化合物を共重合体のリビング末端と反応させることにより得られる。極性基含有

原子団を有する化合物としては、具体的には、特公平4-39495号公報に記載された末端変性処理剤を使用できる。

本発明の変性軟質重合体は、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が結合している変性軟質重合体が好ましい。かかる変性軟質重合体は、有機リチウム化合物を重合触媒として上述のような方法で得た共重合体のリビング末端に、官能基含有の変性剤を付加反応させることにより、共重合体に水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合している変性物（以後、変性共重合体と呼ぶ）に水素を添加することにより得ることができる。

【0031】

変性共重合体を得る他の方法として、リビング末端を有さない共重合体に有機リチウム化合物等の有機アルカリ金属化合物を反応（メタレーション反応）させ、有機アルカリ金属が付加した共重合体に官能基含有の変性剤を付加反応させる方法が上げられる。後者の場合、共重合体の水添物を得た後にメタレーション反応させ、上記の変性剤を反応させて変性水添共重合体を得ることもできる。なお、変性剤の種類により、変性剤を反応させた段階で一般に水酸基やアミノ基等は有機金属塩となっていることもあるが、その場合には水やアルコール等活性水素を有する化合物で処理することにより、水酸基やアミノ基等にすることができる。

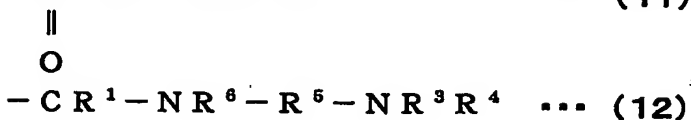
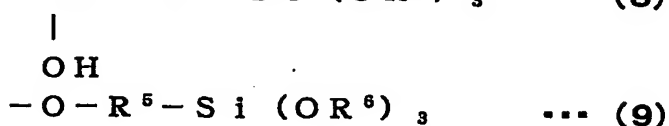
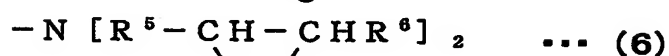
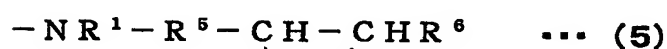
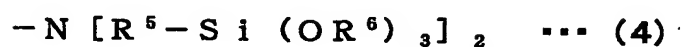
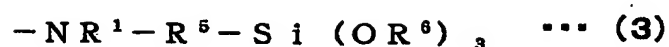
【0032】

尚、本発明においては、重合体のリビング末端に変性剤を反応させる際に、一部変性されていない重合体の変性軟質重合体に混在しても良い。変性軟質重合体に混在する未変性の重合体の割合は、好ましくは70wt%以下、より好ましくは60wt%以下、更に好ましくは50wt%以下であることが推奨される。

本発明において、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団として好ましい原子団は、下記一般式で示されるものから選ばれる原子団が上げられる。

【0033】

【化 2】



【0034】

(上式で、 $R^1 \sim R^4$ は、水素又は炭素数 1～24 の炭化水素基、あるいは水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を有する炭素数 1～24 の炭化水素基。 R^5 は炭素数 1～48 の炭化水素鎖

、あるいは水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を有する炭素数 1 ～ 4 8 の炭化水素鎖。なお $R^1 \sim R^4$ の炭化水素基、及び R^5 の炭化水素鎖中には、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素、窒素、シリコン等の元素が結合していても良い。 R^6 は水素又は炭素数 1 ～ 8 のアルキル基である)

本発明において、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも 1 個有する原子団が少なくとも 1 個結合している変性軟質重合体を得るために使用される変性剤としては、下記のもものが上げられる。

【 0 0 3 5 】

例えば、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラグリシジル-p-フェニレンジアミン、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルオルソトルイジン、 γ -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリブトキシシランが挙げられる。

【 0 0 3 6 】

また、 γ -グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジメチルメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジエチルエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジメチルエトキシシランが挙げられる。

【 0 0 3 7 】

また、 γ -グリシドキシプロピルジメチルフェノキシシラン、 γ -グリシドキ

シプロピルジエチルメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペンオキシシラン、ビス(γ -グリシドキシプロピル)ジメトキシシラン、ビス(γ -グリシドキシプロピル)ジエトキシシラン、ビス(γ -グリシドキシプロピル)ジプロポキシシラン、ビス(γ -グリシドキシプロピル)ジブトキシシラン、ビス(γ -グリシドキシプロピル)ジフェノキシシラン、ビス(γ -グリシドキシプロピル)メチルメシシラン、ビス(γ -グリシドキシプロピル)メチルエトキシシランが挙げられる。

【0038】

また、ビス(γ -グリシドキシプロピル)メチルプロポキシシラン、ビス(γ -グリシドキシプロピル)メチルブトキシシラン、ビス(γ -グリシドキシプロピル)メチルフェノキシシラン、トリス(γ -グリシドキシプロピル)メトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシエチルトリエトキシシラン、ビス(γ -メタクリロキシプロピル)ジメトキシシラン、トリス(γ -メタクリロキシプロピル)メトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシランが挙げられる。

【0039】

また、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリプロポキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリブトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリフェノキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル-メチルジメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル-エチルジメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル-エチルジエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル-メチルジエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル-メチルジプロポキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル-メチルジブトキシシランが挙げられる。

【 0 0 4 0 】

また、 β - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチル - メチルジフェノキシシラン、 β - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチル - ジメチルメトキシシラン、 β - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチル - ジエチルエトキシシラン、 β - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチル - ジメチルエトキシシラン、 β - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチル - ジメチルプロポキシシラン、 β - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチル - ジメチルブトキシシラン、 β - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチル - ジメチルフェノキシシラン、 β - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチル - ジエチルメトキシシラン、 β - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチル - メチルジイソプロペンオキシシラン、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン、1, 3 - ジエチル - 2 - イミダゾリジノン、N, N' - ジメチルプロピレンウレア、N - メチルピロリドン等が上げられる。

【 0 0 4 1 】

有機リチウム化合物を重合触媒として上述のような方法で得た共重合体のリビング末端に上記の変性剤を反応させることにより、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が結合している変性剤の残基が結合している変性共重合体を得られる。

上記で得られた共重合体を水素添加することにより、本発明の軟質重合体等が得られる。水添触媒としては、特に制限されず、従来から公知である (1) Ni、Pt、Pd、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等に担持させた担持型不均一系水添触媒、(2) Ni、Co、Fe、Cr等の有機酸塩又はアセチルアセトン塩などの遷移金属塩と有機アルミニウム等の還元剤とを用いる、いわゆるチーグラ型水添触媒、(3) Ti、Ru、Rh、Zr等の有機金属化合物等のいわゆる有機金属錯体等の均一系水添触媒が用いられる。具体的水添触媒としては、特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、特公昭63-4841号公報、特公平1-37970号公報、特公平1-53851号公報、特公平2-9041号公報に記載された水添触媒を使用する。

ことができる。好ましい水添触媒としてはチタノセン化合物および／または還元性有機金属化合物との混合物が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

チタノセン化合物としては、特開平 8 - 1 0 9 2 1 9 号公報に記載された化合物が使用できるが、具体例としては、ビスシクロペンタジエニルチタンジクロライド、モノペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロライド等の（置換）シクロペンタジエニル骨格、インデニル骨格あるいはフルオレニル骨格を有する配位子を少なくとも 1 つ以上もつ化合物があげられる。また、還元性有機金属化合物としては、有機リチウム等の有機アルカリ金属化合物、有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物あるいは有機亜鉛化合物等があげられる。

【 0 0 4 3 】

本発明において、水添反応は一般的に 0 ~ 2 0 0 °C、より好ましくは 3 0 ~ 1 5 0 °C の温度範囲で実施される。水添反応に使用される水素の圧力は 0 . 1 から 1 5 M P a、好ましくは 0 . 2 から 1 0 M P a、更に好ましくは 0 . 3 から 5 M P a が推奨される。また、水添反応時間は通常 3 分 ~ 1 0 時間、好ましくは 1 0 分 ~ 5 時間である。水添反応は、バッチプロセス、連続プロセス、或いはそれらの組み合わせのいずれでも用いることができる。

【 0 0 4 4 】

上記のようにして得られた軟質重合体等の溶液は、必要に応じて触媒残査を除去し、軟質重合体等を溶液から分離することができる。溶媒の分離の方法としては、例えば水添後の反応液にアセトンまたはアルコール等の軟質重合体等に対する貧溶媒となる極性溶媒を加えて重合体を沈澱させて回収する方法、反応液を攪拌下熱湯中に投入し、スチームストリッピングにより溶媒を除去して回収する方法、または直接重合体溶液を加熱して溶媒を留去する方法等を挙げることができる。尚、本発明の軟質重合体等には、各種フェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤、アミン系安定剤等の安定剤を添加することができる。

【 0 0 4 5 】

本発明の二次変性軟質重合体は、上記の変性軟質重合体に、該変性軟質重合体

の官能基と反応性を有する架橋剤（以下、成分（p）とも呼ぶ）を反応させた二次変性軟質重合体である。

本発明において、架橋剤は変性軟質重合体の官能基と反応性を有する官能基を有する架橋剤であり、好ましくはカルボキシル基、酸無水物基、イソシアネート基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を有する架橋剤である。成分（p）の架橋剤は、これらの官能基から選ばれる官能基を少なくとも2個有する架橋剤である。但し官能基が酸無水物基の場合、酸無水物基が1個の架橋剤であっても良い。変性軟質重合体に成分（p）を反応させる場合、変性軟質重合体に結合されている官能基1当量あたり、成分（p）が0.3～10モル、好ましくは0.4～5モル、更に好ましくは0.5～4モルであることが推奨される。

【0046】

変性軟質重合体と成分（p）を反応させる方法は、特に制限されるものではなく、公知の方法が利用できる。例えば、後述する溶融混練方法や各成分を溶媒等に溶解又は分散混合して反応させる方法などが挙げられる。各成分を溶媒等に溶解又は分散混合して反応させる方法において、溶媒としては各成分を溶解又は分散するものであれば特に制限はなく、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素などの炭化水素系溶媒の他、含ハロゲン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒などが使用できる。かかる方法において各成分を反応させる温度は、一般に $-10\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $30\sim 120^{\circ}\text{C}$ である。反応に要する時間は条件によって異なるが、一般に3時間以内であり、好ましくは数秒～1時間である。特に好ましい方法は、変性軟質重合体を製造した溶液中に成分（p）を添加して反応させて二次変性軟質重合体を得る方法が推奨される。この場合、変性軟質重合体の溶液を中和処理して架橋剤と反応させても良い。

【0047】

成分（p）の架橋剤として具体的なものは、カルボキシル基を有する架橋剤としては、マレイン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、カルバリル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロペンタンジカルボン酸等の脂肪族カルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸

、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、トリメシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の芳香族カルボン酸等が挙げられる。

【0048】

酸無水物基を有する架橋剤としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水ピロメリット酸、シス-4-シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸無水物、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、5-(2, 5-ジオキシデトラヒドロキシフル) -3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン-ジカルボン酸無水物等が挙げられる。

イソシアネート基を有する架橋剤としてはトルイレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、多官能芳香族イソシアナート等が挙げられる。

エポキシ基を有する架橋剤としてはテトラグリジジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、ジグリシジルアニリン、エチレングリコールジグリシジル、プロピレングリコールジグリシジル、テレフタル酸ジグリシジルエステルアクリレート等の他、変性軟質重合体を得るために使用される変性剤として記載されているエポキシ化合物などが挙げられる。

【0049】

シラノール基を有する架橋剤としては変性軟質重合体を得るために使用される変性剤として記載されているアルコキシシラン化合物の加水分解物等が挙げられる。アルコキシシラン基を有する架橋剤としてはビス-(3-トリエトキシシリルプロピル)-テトラスルファン、ビス-(3-トリエトキシシリルプロピル)-ジスルファン、エトキシシロキサンオリゴマー等の他、変性軟質重合体を得るために使用される変性剤として記載されているシラン化合物などであるが挙げられる。

【0050】

本発明において特に好ましい架橋剤は、カルボキシル基を2個以上有するカルボン酸又はその酸無水物、或いは酸無水物基、イソシアネート基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基を2個以上有する架橋剤であり、例えば無水

マレイン酸、無水ピロメリット酸、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、トルイレンジイソシアナート、テトラグリジジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビス-(3-トリエトキシシリルプロピル)-テトラスルファン等である。

【0051】

本発明の未変性の軟質重合体は、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体、例えばその無水物、エステル化物、アミド化物、イミド化物で変性することができる。 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体の具体例としては、無水マレイン酸、無水マレイン酸イミド、アクリル酸又はそのエステル、メタアクリル酸又はそのエステル、エンド-シス-ビスシクロ[2, 2, 1]-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸又はその無水物などが挙げられる。 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体の付加量は、水添重合体100重量部当たり、一般に0.01~20重量部、好ましくは0.1~10重量部である。

【0052】

本発明の変性軟質重合体や二次変性軟質重合体には、これらの官能基と反応性を有する官能性オリゴマーと反応させることにより、オリゴマー変性軟質重合体を得ることができる。官能性オリゴマーに結合している官能基は、変性軟質重合体や二次変性軟質重合体に結合している官能基と反応性を有する官能基であれば特に制限はない。好ましい官能性オリゴマーとしては水酸基、アミノ基、カルボキシル基、酸無水物基、イソシアネート基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を有する官能性オリゴマーである。これらの官能性オリゴマーの分子量は一般に300以上、30000未満、好ましくは500以上、15000未満、更に好ましくは1000以上、20000未満である。これらの製造方法は公知のいかなる方法で良く、例えばアニオン重合法、カチオン重合法、ラジカル重合法、縮重合法、重付加反応などで製造したものが使用できる。

【0053】

本発明の軟質重合体等（以下、これらを成分（a）とも呼ぶ）は、熱可塑性樹脂及びゴム状重合体からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分（以下、これ

らを成分（b）とも呼ぶ）と組み合わせて各種成形材料に適した重合体組成物を得ることができる。成分（a）と成分（b）の配合割合は、成分（a）／成分（b）の配合重量比率で1／99～99／1、好ましくは2／98～90／10、更に好ましくは5／95～70／30である。

【0054】

本発明の軟質重合体等と熱可塑性樹脂をブレンドした場合、耐衝撃性や成形加工性に優れた組成物が得られる。

熱可塑性樹脂としては、共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物とのブロック共重合樹脂、前記のビニル芳香族化合物の重合体、前記のビニル芳香族化合物と他のビニルモノマー、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、アクリル酸及びアクリルメチル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸及びメタクリル酸メチル等のメタクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等との共重合樹脂、ゴム変性スチレン系樹脂（HIPS）、アクリロニトリル－ブタジエーン－スチレン共重合樹脂（ABS）、メタクリル酸エステル－ブタジエーン－スチレン共重合樹脂（MBS）などである。

【0055】

また、ポリエチレン、エチレンを50重量%以上含有するエチレンとこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体、例えば、エチレン－プロピレン共重合体、エチレン－ブチレン共重合体、エチレン－ヘキセン共重合体、エチレン－オクテン共重合体、エチレン－酢酸ビニル共重合体及びその加水分解物、エチレン－アクリル酸アイオノマーや塩素化ポリエチレンなどのポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン、プロピレンを50重量%以上含有するプロピレンとこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体、例えば、プロピレン－エチレン共重合体、プロピレン－アクリル酸エチル共重合体や塩素化ポリプロピレンなどのポリプロピレン系樹脂、エチレン－ノルボルネン樹脂等の環状オレフィン系樹脂、ポリブテン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂及びその加水分解物などである。

【0056】

また、アクリル酸及びそのエステルやアミドの重合体、ポリアクリレート系樹脂、アクリロニトリル及び／又はメタクリロニトリルの重合体、これらのアクリロニトリル系モノマーを50重量%以上含有する他の共重合可能なモノマーとの共重合体であるニトリル樹脂、ナイロン-46、ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-610、ナイロン-11、ナイロン-12、ナイロン-6ナイロン-12共重合体などのポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、熱可塑性ポリウレタン系樹脂、ポリ-4, 4'-ジオキシジフェニル-2, 2'-プロパンカーボネートなどのポリカーボネート系重合体、ポリエーテルスルホンやポリアリルスルホンなどの熱可塑性ポリスルホン、ポリオキシメチレン系樹脂、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテルなどのポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリ4, 4'-ジフェニレンスルフィドなどのポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリエーテルケトン重合体又は共重合体、ポリケトン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリオキシベンゾイル系重合体、ポリイミド系樹脂、1, 2-ポリブタジエン、トランスポリブタジエンなどのポリブタジエン系樹脂などである。これらの熱可塑性樹脂の数平均分子量は一般に1000以上、好ましくは5000~500万、更に好ましくは1万~100万である。

【0057】

また、本発明の軟質重合体等とゴム状重合体をブレンドした場合、引張強度や伸び特性、成形加工性に優れた組成物が得られる。

ゴム状重合体としては、ブタジエンゴム及びその水素添加物、スチレン-ブタジエンゴム及びその水素添加物（但し本発明の水添共重合体とは異なる）、イソプレンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム及びその水素添加物、クロロプレンゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、エチレン-ブテン-ジエンゴム、エチレン-ブテンゴム、エチエン-ヘキセンゴム、エチレン-オクテンゴム等のオレフィン系エラストマー、ブチルゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、シリコーンゴム、塩素化ポリエチレンゴムなどが挙げられる。

【0058】

また、エピクロルヒドリンゴム、 α 、 β -不飽和ニトリル-アクリル酸エステル-共役ジエン共重合ゴム、ウレタンゴム、多硫化ゴム、スチレン-ブタジエンブロック共重合体及びその水素添加物、スチレン-イソプレンブロック共重合体及びその水素添加物等のスチレン系エラストマー、天然ゴムなどが挙げられる。これらのゴム状重合体は、官能基を付与した変性ゴムであっても良い。これらのゴム状重合体の数平均分子量は1万以上が好ましく、より好ましくは2万～100万、更に好ましくは3万～80万である。

【0059】

また、これらの熱可塑性樹脂及びゴム状重合体は必要に応じ2種以上を併用しても良い。併用する場合は特に限定される物ではなく、熱可塑性樹脂成分同志でもゴム状重合体成分同志でも、あるいは熱可塑性樹脂とゴム状重合体の併用でもかまわない。更に、本発明においては、成分(a)が変性軟質重合体或いは二次変性軟質重合体の場合、官能基含有熱可塑性樹脂及び官能基含有ゴム状重合体からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分(b)に対して効果的な改善効果を有する。官能基を含有する成分(b)としては、上記の中から選択できるが、本発明において好適なものとしてはポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂等が挙げられる。

【0060】

本発明においては、上記の変性軟質重合体である成分(a-1)1～99重量%、好ましくは2～90重量%、更に好ましくは5～70重量%、と熱可塑性樹脂及びゴム状重合体からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分(b)99～1重量%、好ましくは98～10重量%、更に好ましくは95～30重量%からなる組成物100重量部と、架橋剤成分(p)0.01～20重量部、好ましくは0.02～10重量部、更に好ましくは0.05～7重量部からなる重合体組成物を得ることもできる。

【0061】

成分(b)が熱可塑性樹脂の場合、成分(a-1)/成分(b)の配合質量比率は2/98～90/10、好ましくは5/95～60/40、更に好ましくは10/90～40/60であることが推奨される。

本発明の軟質重合体等、或いは該軟質重合体等と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体との重合体組成物には、必要に応じて任意の添加剤を配合することができる。添加剤の種類は、熱可塑性樹脂やゴム状重合体の配合に一般的に用いられるものであれば特に制限はない。

【0062】

例えば、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、マイカ、けい酸（ホワイトカーボン）、酸化チタン等の無機充填剤、カーボンブラック、酸化鉄等の顔料、ステアリン酸、ベヘニン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、エチレンビスステアロアミド等の滑剤、離型剤、有機ポリシロキサン、ミネラルオイル等の可塑剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、りん系熱安定剤等の酸化防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、難燃剤、帯電防止剤、有機繊維、ガラス繊維、炭素繊維、金属ウィスカ等の補強剤、着色剤、その他添加剤或いはこれらの混合物等が挙げられる。

【0063】

本発明の重合体組成物の製造方法は、特に制限されるものではなく、公知の方法が利用できる。例えば、パンバリーミキサー、単軸スクリュウ押出機、2軸スクリュウ押出機、コニーダ、多軸スクリュウ押出機等の一般的な混和機を用いた溶融混練方法、各成分を溶解又は分散混合後、溶剤を加熱除去する方法等が用いられる。本発明においては押出機による溶融混合法が生産性、良混練性の点から好ましい。得られる重合体組成物の形状に特に制限はないが、ペレット状、シート状、ストランド状、チップ状等を挙げることができる。また、溶融混練後、直接成形品とすることもできる。

【0064】

本発明の軟質重合体等、或いは該軟質重合体等と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体から成る重合体組成物は、そのまま或いは各種添加剤を配合した組成物として、シート、フィルム、各種形状の射出成形品、中空成形品、圧空成型品、真空成形品、押出成形品、発泡成形品、不織布や繊維状の成形品、合成皮革等多種多様の成形品として活用できる。これらの成形品は、食品包装材料、医療用

器具材料、家電製品及びその部品、電子デバイス及びその部品、自動車部品、工業部品、家庭用品、玩具等の素材、履物用素材、粘・接着剤用素材、アスファルト改質剤などに利用できる。

【0065】

例えば、自動車部品の具体例としては、サイドモール、グロメット、ノブ、ウェザーストリップ、窓枠とそのシーリング材、アームレスト、ドアグリップ、ハンドルブリップ、コンソールボックス、ベッドレスト、インストルメントパネル、バンパー、スポイラー、エアバック装置の収納カバー等が挙げられる。医療用具の具体例としては、血液バッグ、血小板保存バッグ、輸液（薬液）バッグ、人工透析用バッグ、医療用チューブ、カテーテル等が挙げられる。その他、粘接着テープ・シート・フィルム基材、表面保護フィルム基材及び該フィルム用粘接着剤、カーペット用粘接着剤、ストレッチ包装用フィルム、熱収縮性フィルム、被覆鋼管用被覆材、シーラントなどを具体的用途例としてあげることができる。

【0066】

次に、上記で述べた本発明の軟質重合体等、或いは該軟質重合体等である成分（a）と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体である成分（b）から成る重合体組成物に、他の添加剤を配合した具体例を説明する。

〔補強性充填剤配合物〕

上記で述べた本発明の軟質重合体等、或いは該軟質重合体等と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体から成る重合体組成物は、それらにシリカ系無機充填剤、金属酸化物、金属水酸化物、カーボンプラックから選ばれる少なくとも1種の補強性充填剤（以下、これらを成分（c）とも呼ぶ）を配合した補強性充填剤配合物（以下、これらを本発明適用補強性充填剤配合物と呼ぶ）として利用できる。本発明適用補強性充填剤配合物において成分（c）の配合量は、軟質重合体等100重量部に対して0.5～100重量部、好ましくは5～100重量部、更に好ましくは20～80重量部であることが推奨される。本発明適用補強性充填剤配合物として、成分（a）に成分（b）の熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体を組み合わせて使用する場合、これらの熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体は、一般に成分（a）の軟質重合体等100重量部に対して、0～500重量部、

好ましくは5～300重量部、更に好ましくは10～200重量部の割合で使用される。

【0067】

本発明適用補強性充填剤配合物において、シリカ系無機充填剤とは化学式 SiO_2 、又は Si_3Al を構成単位の主成分とする固体粒子のことをいい、例えばシリカ、クレイ、タルク、マイカ、ウォラストナイト、モンモリロナイト、ゼオライト、ガラス繊維等の無機繊維状物質などを用いることができる。また表面を疎水化したシリカ系無機充填剤や、シリカ系無機充填剤とシリカ系以外の無機充填剤の混合物も使用できる。

本発明においてはシリカ及びガラス繊維が好ましい。シリカとしては乾式法ホワイトカーボン、湿式法ホワイトカーボン、合成ケイ酸塩系ホワイトカーボン、コロイダルシリカと呼ばれているもの等が使用できる。これらは粒径が $0.01 \sim 150 \mu\text{m}$ のものが好ましい。また本発明適用補強性充填剤配合物において、シリカが組成物中に分散し、シリカの添加効果を十分に発揮するためには、平均分散粒子径 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ である。

【0068】

次に本発明適用補強性充填剤配合物で用いる金属酸化物とは、化学式 M_xO_y （Mは金属原子、x、yは各々1～6の整数）を構成単位の主成分とする固体粒子のことをいい、例えばアルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛等を用いることができる。また金属酸化物と金属酸化物以外の無機充填剤の混合物も使用できる。

また本発明適用補強性充填剤配合物で用いる金属水酸化物は、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム、水和珪酸アルミニウム、水和珪酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、酸化錫の水和物、硼砂等の無機金属化合物の水和物等、水和系無機充填材であり、中でも水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムが好ましい。

【0069】

さらに本発明適用補強性充填剤配合物で用いるカーボンブラックとしては、FT、SRF、FEF、HAF、ISAF、SAF等の各クラスのカーボンブラックが使用でき、窒素吸着比表面積が50 mg/g以上、DBP吸油量が80 ml/100 gのカーボンブラックが好ましい。

本発明適用補強性充填剤配合物においては、シランカップリング剤（以下、成分（d）とも呼ぶ）を使用することができる。シランカップリング剤は、成分（a）と成分（c）との相互作用を緊密にするためのものであり、成分（a）及び／又は成分（c）に対してそれぞれ親和性あるいは結合性の基を有しているものである。好ましいシランカップリング剤は、シラノール基又はアルコキシシランを有すると同時にメルカプト基又は／及び硫黄が2個以上連結したポリスルフィド結合を有するものである。

【0070】

その例としてはビスー[3-(トリエトキシシリル)-プロピル]-テトラスルフィド、ビスー[3-(トリエトキシシリル)-プロピル]-ジスルフィド、ビスー[2-(トリエトキシシリル)-エチル]-テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-トリエトキシシリルプロピル-N、N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィドなどがあげられる。シランカップリング剤の配合量は、補強性充填剤に対してその配合量の0.1～30重量%、好ましくは0.5～20重量%、更に好ましくは1～15重量%であることが、目的とする作用効果を得る上で推奨される。

【0071】

本発明適用補強性充填剤配合物において、成分（a）と成分（c）からなる本発明適用補強性充填剤配合物、或いは成分（a）、成分（b）及び成分（c）からなる本発明適用補強性充填剤配合物を加硫剤で加硫して加硫組成物とすることができる。加硫剤としては、有機過酸化物及びアゾ化合物などのラジカル発生剤、オキシム化合物、ニトロソ化合物、ポリアミン化合物、硫黄、硫黄化合物が使用され、硫黄含有化合物には、一塩化硫黄、二塩化硫黄、ジスルフィド化合物、高分子多硫化合物などが含まれる。加硫剤の使用量は、通常は、成分（A）10

0重量部に対し0.01~20重量部、好ましくは0.1~15重量部の割合で用いられる。

【0072】

有機過酸化物（以下、成分（e）とも呼ぶ）としては、具体的にはジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-（tert-ブチルペルオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-（tert-ブチルペルオキシ）ヘキシノ-3,1,3-ビス（tert-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、1,1-ビス（tert-ブチルペルオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス（tert-ブチルペルオキシ）バレレート、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルクミルペルオキシドなどがあげられる。

【0073】

これらの中では、臭気性、スコーチ安定性の点で、2,5-ジメチル-2,5-ジ-（tert-ブチルペルオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-（tert-ブチルペルオキシ）ヘキシノ-3,1,3-ビス（tert-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、1,1-ビス（tert-ブチルペルオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス（tert-ブチルペルオキシ）バレレート、ジ-tert-ブチルパーオキサイド等が好ましい。

また加硫に際して、加硫促進剤（以下、成分（f）とも呼ぶ）として、スルフェンアミド系、グアニジン系、チウラム系、アルデヒド-アミン系、アルデヒド-アンモニア系、チアゾール系、チオ尿素系、ジチオカルバメート系などが必要に応じた量で使用される。また、加硫助剤として、亜鉛華、ステアリン酸などが必要に応じた量で使用される。

【0074】

また上記有機過酸化物を使用して架橋するに際しては、加硫促進剤として硫黄、p-キノンジオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、N-メチル-N-4-ジニトロソアニリン、ニトロソベンゼン、ジフェニルグアニジン、トリメチロールプロパン-N, N'-m-フェニレンジマレイミド等のペルオキシ架橋用助剤（以下、成分（g）とも呼ぶ）、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレート等の多官能性メタクリレートモノマー、ビニルブチラート、ビニルステアレート等の多官能性ビニルモノマー（以下、成分（h）とも呼ぶ）などを併用することができる。これらの加硫促進剤の使用量は、通常は、成分（a）100重量部に対し0.01～20重量部、好ましくは0.1～15重量部の割合で用いられる。

【0075】

本発明適用補強性充填剤配合物では、加工性を改良するために、ゴム用軟化剤（以下、成分（i）とも呼ぶ）を配合することが出来る。ゴム用軟化剤としては鉱物油又は液状もしくは低分子量の合成軟化剤が適している。なかでも、一般にゴムの軟化、増容、加工性向上に用いられるプロセスオイル又はエクステンダーオイルと呼ばれる鉱物油系ゴム用軟化剤は、芳香族環、ナフテン環、及びパラフィン鎖の混合物であり、パラフィン鎖の炭素数が全炭素中50%以上を占めるものがパラフィン系と呼ばれ、ナフテン環炭素数が30～45%のものがナフテン系、また芳香族炭素数が30%を超えるものが芳香族系と呼ばれる。本発明で用いるゴム用軟化剤は、ナフテン系及び／又はパラフィン系のものが好ましい。合成軟化剤としては、ポリブテン、低分子量ポリブタジエン、流動パラフィン等が使用可能であるが、上記鉱物油系ゴム用軟化剤が好ましい。

【0076】

本発明適用補強性充填剤配合物における成分（i）の配合量は、成分（a）の軟質重合体等100重量部に対して0～100重量部、好ましくは10～90重量部、更に好ましくは30～90重量部である。100重量部を超えるとブリードアウトを生じやすく、組成物表面にベタツキを生ずるおそれがあり好ましくな

い。

本発明適用補強性充填剤配合物は、通常実施される加硫方法で加硫され、例えば、120～200℃の温度で、好適には140～180℃の温度で加硫される。得られる本発明適用補強性充填剤配合物の加硫組成物は加硫物の状態でその性能を発揮する。

【0077】

本発明適用補強性充填剤配合物は、加硫組成物の形態でタイヤ用途や防振ゴム、ベルト、工業用品、はきもの、発泡体などにその特徴を生かして適用できる。

〔動架橋物〕

上記で述べた本発明の軟質重合体等、或いは該軟質重合体等と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体からなる重合体組成物は、それらを加硫剤の存在下に動的に架橋してなる動架橋軟質重合体等又は動架橋重合体組成物（以下、これらを本発明適用動架橋物と呼ぶ）として利用することができる。本発明適用動架橋物における成分（a）と成分（b）の配合割合は、成分（a）／成分（b）の重量比率で、10／90～100／0、好ましくは20／80～90／10、更に好ましくは30／70～80／20であることが推奨される。

【0078】

なお、本発明適用動架橋物で使用する軟質重合体等は、示差走査熱量測定法（DSC法）において、－50～100℃の温度範囲において結晶化ピークが実質的に存在しない軟質重合体等が好ましい。ここで、－50～100℃の温度範囲において結晶化ピークが実質的に存在しないとは、この温度範囲において結晶化に起因するピークが現れない、もしくは結晶化に起因するピークが認められる場合においてもその結晶化による結晶化ピーク熱量が3 J／g未満、好ましくは2 J／g未満、更に好ましくは1 J／g未満であり、特に好ましくは結晶化ピーク熱量が無いものである。

【0079】

本発明で云う動的加硫とは、各種配合物を溶融状態で加硫剤が反応する温度条件下で混練させることにより分散と架橋を同時に起こさせる手法であり、A. Y. Coranらの文献（Rub. Chem. and Technol. vol

． 5 3 . 1 4 1 ～ (1 9 8 0)) に詳細に記されている。動的加硫時の混練機は通常バンバリーミキサー、加圧式ニーダーのような密閉式混練機、一軸や二軸押出機等を用いて行われる。混練温度は通常 1 3 0 ～ 3 0 0 ℃、好ましくは 1 5 0 ～ 2 5 0 ℃である。混練時間は通常 1 ～ 3 0 分である。動的加硫の際の加硫剤としては通常有機過酸化物やフェノール樹脂架橋剤が良く用いられ、加硫剤の使用量は、通常は、軟質重合体等或いは軟質重合体等と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体から構成される重合体組成物 1 0 0 重量部に対し 0 . 0 1 ～ 1 5 重量部、好ましくは 0 . 0 4 ～ 1 0 重量部の割合で使用される。

【 0 0 8 0 】

有機過酸化物としては、前述の成分 (e) を使用することができる。有機過酸化物を使用して架橋するに際しては、加硫促進剤として前述の成分 (f) を使用することができ、また前述の成分 (g) や成分 (h) などを併用することができる。

本発明適用動架橋物には、その目的を損なわない範囲内で必要に応じて、軟化剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、耐候安定剤、老化防止剤、充填剤、着色剤、滑剤等の添加物を配合することができる。製品の硬さや流動性の調節の為に、必要に応じて配合することができる軟化剤としては、前述の成分 (i) を使用することができる。これらの軟化剤は混練時に添加しても、軟質重合体等の製造時に予め該重合体の中に含ませておいても良い（いわゆる油展ゴム）。軟化剤の添加量は、軟質重合体等 1 0 0 重量部に対し通常 0 ～ 2 0 0 重量部、好ましくは 1 0 ～ 1 5 0 重量部、更に好ましくは 2 0 ～ 1 0 0 重量部が好ましい。

【 0 0 8 1 】

また、充填剤としては、前述の成分 (c) や炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等が挙げられ、これらの充填剤の添加量は、軟質重合体等 1 0 0 重量部に対し通常 0 ～ 2 0 0 重量部、好ましくは 1 0 ～ 1 5 0 重量部、更に好ましくは 2 0 ～ 1 0 0 重量部が好ましい。

本発明適用動架橋物は、ゲル含量（ただし、無機充填材等の不溶物等の不溶成分はこれに含まない）が 5 ～ 8 0 重量％、好ましくは 1 0 ～ 7 0 重量％、更に好ましくは 2 0 ～ 6 0 重量％になるように加硫することが推奨される。ここで、ゲ

ル含量とは、本発明適用動架橋物（試料）1 gを、沸騰キシレンを用いてソックスレー抽出器で10時間リフラックスし、残留物を80メッシュの金網でろ過し、メッシュ上に残留した不溶物乾燥重量の試料1 gに対する割合（重量％）で表したものである。

【0082】

次に、本発明の軟質重合体等、或いは該軟質重合体等と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体から成る重合体を使用した各種用途について具体的に説明する。

〔発泡体〕

本発明の軟質重合体等、或いは該軟質重合体等と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体から成る重合体組成物、更にこれらに充填剤（以下、成分（j）とも呼ぶ）を配合した組成物を発泡体（以下、これらを本発明適用発泡体と呼ぶ）として利用することができる。本発明適用発泡体において、成分（b）の熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体の配合量は、成分（a）の軟質重合体等に対して5～95重量％、好ましくは5～90重量％、更に好ましくは5～80重量％であることが推奨される。また、成分（j）の充填剤の配合量は、本発明適用発泡体を構成する組成物全体に対して5～95重量％であり、好ましくは10～80重量％、更に好ましくは20～70重量％であることが推奨される。これらの充填剤は必要に応じ2種以上を併用しても良い。

【0083】

本発明適用発泡体を使用される成分（j）の充填剤は、熱可塑性樹脂やゴム状重合体の配合に一般的に用いられる物であれば特に制限はない。充填剤の具体例としては、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、カーボンブラック、ガラス繊維、ガラスビーズ、ガラスバルーン、ガラスフレーク、グラファイト、酸化チタン、チタン酸カリウムウイスキー、カーボンファイバー、アルミナ、カオリンクレー、ケイ酸、ケイ酸カルシウム、石英、マイカ、タルク、クレー、ジルコニア、チタン酸カリウム、アルミナ、金属粒子等の無機充填剤、木製チップ、木製パウダー、パルプ等の有機充填剤を例示することができる。

【0084】

形状としては、鱗片状、球状、粒状、粉体、不定形状等特に制限は無い。これらは単独または複数を組み合わせて使用することが可能である。成分（j）の充填剤は、シランカップリング剤等の表面処理剤であらかじめ表面処理を行ったタイプを使用することもできる。

本発明適用発泡体を得る方法は、化学的方法、物理的方法等があり、各々、無機系発泡剤、有機系発泡剤等の化学的発泡剤、物理発泡剤等の発泡剤（以下、成分（k）とも呼ぶ）の添加等により材料内部に気泡を分布させて得ることができる。発泡材料とすることにより、軽量化、柔軟性向上、意匠性向上等を図ることができる。無機系発泡剤としては、重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウム、アジド化合物、ホウ水素化ナトリウム、金属粉等を例示することができる。

【 0 0 8 5 】

有機系発泡剤としては、アゾジカルボンアミド、アゾビスホルムアミド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾジカルボン酸バリウム、N，N'－ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N，N'－ジニトロソ－N，N'－ジメチルテレフタルアミド、ベンゼンスルホニルヒドラジド、p－トルエンスルホニルヒドラジド、p，p'－オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド、p－トルエンスルホニルセミカルバジド等を例示することができる。

物理的発泡剤としては、ペンタン、ブタン、ヘキサン等の炭化水素、塩化メチル、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素、窒素、空気等のガス、トリクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、トリクロロトリフルオロエタン、クロロジフルオロエタン、ハイドロフルオロカーボン等のフッ素化炭化水素等を例示することができる。これらの発泡剤は組み合わせて使用してもよい。発泡剤の配合量は、本発明の軟質重合体等あるいは重合体組成物 1 0 0 重量部に対して 0.1～8 重量部、好ましくは 0.3～6 重量部、さらに好ましくは 0.5～5 重量部である。

【 0 0 8 6 】

本発明適用発泡体には、必要に応じて任意の添加剤を配合することができる。添加剤の種類は、熱可塑性樹脂やゴム状重合体の配合に一般的に用いられるもの

であれば特に制限はない。例えば、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料や着色剤、ステアリン酸、ベヘニン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、エチレンビスステアロアミド等の滑剤、離型剤、有機ポリシロキサン、フタル酸エステル系やアジピン酸エステル化合物、アゼライン酸エステル化合物等の脂肪酸エステル系、ミネラルオイル等の可塑剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、りん系熱安定剤等の酸化防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、帯電防止剤、有機繊維、ガラス繊維、炭素繊維、金属ウイスカ等の補強剤、その他添加剤或いはこれらの混合物等が挙げられる。

【 0 0 8 7 】

本発明適用発泡体は、必要に応じて、架橋することができる。架橋の方法は、過酸化物、イオウ等の架橋剤及び必要に応じて共架橋剤等の添加による化学的方法、放射線架橋等を例示することができる。架橋プロセスとしては、静的な方法、動的加硫法等を例示することができる。

架橋剤としては、前述の成分（e）の有機過酸化物、成分（f）の加硫促進剤を使用することができ、また前述の成分（g）や成分（h）などを併用することができる。また電子線、放射線等による物理的架橋法も使用可能である。

【 0 0 8 8 】

本発明適用発泡体は、シート、フィルム、各種形状の射出成形品、中空成形品、圧空成型品、真空成形品、押出成形品等多種多様の成形品として活用できる。特に柔軟性が必要とされる果実や卵の包装材、ミートトレイ、弁当箱当の食品包装・容器等に好適である。食品包装・容器の素材の一例としては、PP等のオレフィン系樹脂／PS等のビニル芳香族化合物重合体やHIPS等のゴム変性スチレン系樹脂／本発明の軟質重合体又は変性軟質重合体（／必要に応じて共役ジェンとビニル芳香族化合物からなるブロック共重合体又はその水添物）からなる組成物を発泡させた発泡体が挙げられる。

また本発明適用発泡体は、特開平6-234133号公報に開示されているようなインサート・型空隙拡大法などの方法による射出成形により硬質樹脂成形品と組み合わせたクッション性複合成形品に成形することもできる。

【 0 0 8 9 】

〔多層フィルム・シート〕

本発明の軟質重合体等或いは重合体組成物は、多層フィルム又はシートとして利用でき、軟質重合体等或いは重合体組成物からなるフィルムが有する耐熱性、収縮性、ヒートシール性、透明性、防曇性を維持した状態で、各種機能を付与する樹脂層を積層することにより、さらに自己粘着性や耐引き裂き伝播性、突き刺し強度、破断伸び等の機械的強度、延伸性、結束性、弾性回復性、耐突き破れ性、耐引き裂き性、変形回復性、ガスバリアー性に優れた種々の多層フィルムを提供する。これらの多層フィルム又はシートは非塩ビ系のストレッチフィルムとして、ハンドラッパーまたはストレッチ包装機等にも使用可能である。好適な多層フィルム又はシートとしては下記のもものが例示される。

【 0 0 9 0 】

a. 軟質重合体等或いは重合体組成物からなる層を少なくとも一層以上含む多層フィルム又はシート（以下、本発明適用多層フィルム又はシートと呼ぶ）

b. 最外層のうち少なくとも一層が、粘着性樹脂（例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体＜EVA＞）からなる本発明適用多層フィルム又はシート。

c. 少なくとも一層がポリオレフィン系樹脂からなる本発明適用多層フィルム又はシート。

d. 少なくとも一層が、厚さ $25\mu\text{m}$ 、温度 23°C 、湿度 $65\%\text{RH}$ の条件で測定した酸素透過度が $100\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hrs} \cdot \text{atm}$ 以下であるガスバリアー性樹脂（例えば、エチレン-ビニルアルコール共重合体＜EVOH＞、ポリ塩化ビニリデン＜PVDC＞、ポリアミド系樹脂から選ばれた少なくとも1種の樹脂）からなる本発明適用多層フィルム又はシート。

【 0 0 9 1 】

e. 少なくとも一層がヒートシール性樹脂（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体＜EVA＞、エチレン-アクリル酸エチル共重合体＜EEA＞、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体＜EMMA＞、 α -オレフィン共重合体、水添共重合体より選ばれた少なくとも1種の樹脂）からなる本発明適用多層フィルム又はシート。

f. 最外層以外にある層の少なくとも一層が、接着性樹脂層からなる、請求項 1～11 のいずれか 1 項記載の多層フィルム又はシート。

g. 上記 a～f のいずれかに記載の本発明適用多層フィルム又はシートよりなるストレッチフィルム。

h. 上記 a～f のいずれかに記載の本発明適用多層フィルム又はシートよりなる熱収縮性 1 軸延伸フィルムまたは熱収縮性 2 軸延伸フィルム。

i. 上記 a～f のいずれかに記載の本発明適用多層フィルム又はシートより成形された容器。

【0092】

本発明適用多層フィルム又はシートには必要に応じて、充填剤、安定剤、老化防止剤、耐候性向上剤、紫外線吸収剤、可塑剤、軟化剤、滑剤、加工助剤、着色剤、顔料、帯電防止剤、難燃剤、防曇剤、ブロッキング防止剤、結晶核剤、発泡剤等を添加することができる。これらは単独または複数を組み合わせて使用することができる。これらのうち、安定剤、防止剤、耐候性向上剤、紫外線吸収剤、滑剤、着色剤、顔料、ブロッキング防止剤、結晶核剤等の添加量に特に制限はないが、物性、経済性のバランスから 10 重量部以下が好ましく、とくに好ましくは 5 重量部以下である。また、多量に添加することによって効果を発現する材料に付いてはこの限りではない。

【0093】

本発明適用多層フィルム又はシートにおいて、成分 (a) と成分 (b) の配合割合は、成分 (a) / 成分 (b) の配合重量比率で 100 / 0～5 / 95、好ましくは 100 / 0～20 / 80、更に好ましくは 100 / 0～40 / 60 であることが推奨される。

本発明適用多層フィルム又はシートは必要に応じて、コロナ、オゾン、プラズマ等の表面処理、防曇剤塗布、滑剤塗布、印刷等を実施することができる。本発明適用多層フィルム又はシートは必要に応じて 1 軸または 2 軸等の延伸配向を行うことができる。本発明適用多層フィルム又はシートは必要に応じて、熱、超音波、高周波等の手法による融着、溶剤とによる接着等の手法によるフィルム同士、あるいは他の熱可塑性樹脂等の材料と接合することができる。また食品包装用

ストレッチフィルムとして使用する場合には、自動包装機、手動包装機により好適に包装することが可能である。

【 0 0 9 4 】

本発明適用多層フィルム又はシートの厚みに特に制限はないが、多層フィルムの場合好ましくは $3\mu\text{m}\sim 0.3\text{mm}$ 、さらに好ましくは $10\mu\text{m}\sim 0.2\text{mm}$ であり、多層シートの場合好ましくは 0.3mm を超え、 3mm 以下、さらに好ましくは $0.5\text{mm}\sim 1\text{mm}$ である。ストレッチフィルム用途や熱収縮性を有する1軸延伸フィルムまたは2軸延伸フィルム用途として好適に使用するためには、好ましくは $5\sim 100\mu\text{m}$ より好ましくは $10\sim 50\mu\text{m}$ である。また、容器としては $100\mu\text{m}$ 以上の厚みがあることが好ましく、真空成形、圧縮成形、圧空成形等の熱成形等の手法により、食品や電気製品等の包装用容器や包装用トレを提供することができる。

【 0 0 9 5 】

さらに、本発明適用多層フィルム又はシートは、軟質重合体等自身が自己粘着性、接着性のある程度有するが、更に強い自己粘着性が要求される場合には、自己粘着性を有する粘着層を配置した多層フィルム又はシートにすることもできる。また適当な粘着付与剤を適当量添加して用いることもできる。粘着層には好ましくはエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)樹脂が用いられる。酢酸ビニルの含量としては $5\sim 25\%$ 重量、メルトフローレシオ(以下MFRと表記する)が 230°C 、荷重 2.16kgf の条件で測定した場合、 $0.1\sim 30\text{g}/\text{min}$ のものが好ましい。特に好ましくは酢酸ビニルの含量が $10\sim 20\%$ 重量、MFRが $0.3\sim 10\text{g}/\text{min}$ のものである。

【 0 0 9 6 】

本発明適用多層フィルム又はシートは、物性の改善を目的として他の適当なフィルム、例えば、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート系樹脂等のフィルムと多層化することができる。ポリオレフィン系樹脂としては、アイソタクティックポリプロピレン、シンジオタクティックポリプロピレン、アタクティックポリプロピレン、直鎖低密度ポリエチレン(L-LDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、高密度ポリエチレン(HDPE)

、エチレン及び／又はプロピレンとブテン、ヘキセン、オクテン等の α -オレフィンとのブロック、ランダム共重合体、ポリメチルペンテン等を例示することができる。

【0097】

本発明適用多層フィルム又はシートを構成するヒートシール層は、加熱及び必要により圧力をかけ、他の樹脂に対する密着性を発現するための樹脂層である。また、必要に応じてヒートシール層に隣接するシール補助層を積層することも可能である。ヒートシール層がその単独層だけでは十分な機能が得られず、押し出し加工性、フィルム形成性に難点があり、また最適シール条件の範囲が狭い場合には、シール補助層を配置することが望ましい。シール層にはポリオレフィン系樹脂を主成分とした組成物を使用することが可能であり、その含量は好ましくは50～100重量%であることが望ましい。

【0098】

シール層に配置されるポリオレフィンとしてはポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ブテン系樹脂が用いられ、特にエチレン系樹脂として、はエチレン- α -オレフィン共重合体が含まれ、 α -オレフィンとして、炭素数3～10までで、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンである。具体的には線状低密度ポリエチレン(L-LDPE)、線状中密度ポリエチレン(M-LDPE)、超低密度ポリエチレン(VLDPE)等である。本発明の軟質重合体等も含まれる。

【0099】

また、ヒートシール強度、剥離感等を調整するために、他の添加剤を用いることもできる。また、耐熱性が要求される場合には、ナイロン系樹脂及びエチレン-エステル共重合体を使用することが可能であり、例としてはエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン-アクリル酸エチル共重合体(E EA)、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体(EMMA)などが挙げられる。シール補助層を用いる場合、シール層を構成する樹脂の結晶融点は、シール補助層を構成する樹脂の結晶融点より高いことが好ましい。

【0100】

接着力が充分でない場合、接着層を層間に配置してもよい。接着層としては、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸などで変性されたオレフィン共重合体のような熱可塑性重合体の不飽和カルボン酸変性物もしくは該酸変成物の金属変成物など、並びにこれらを含む混合物、熱可塑性ポリウレタンエラストマーのブレンド樹脂などが挙げられる。この層の通常の厚みは目的、用途等により制限はないが、好ましくは0.1~100 μm 、更に好ましくは0.5~50 μm である。

【0101】

本発明適用多層フィルム又はシートに使用可能なガスバリアー性樹脂は、例えば厚み25 μm のフィルムとしたときに23℃（相対湿度65%下）での酸素透過度が100 $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$ 以下であり、好ましくは50 $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$ 以下である。また、本発明適用多層フィルム又はシートに使用可能なガスバリアー性樹脂としては塩化ビニリデン共重合体（PVDC）、エチレン/ビニルアルコール共重合体（EVOH）、メタキシリレンジアミンより生成されるポリアミドなどの芳香族ナイロン及び非晶質ナイロン、ポリアクリロニトリル等、アクリロニトリルを主成分とする共重合体を例示することができる。

【0102】

また塩化ビニリデン共重合体を主体とし、エチレンと酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸またはそれらの不飽和酸のアルキルエステルとの共重合体、またはMBS樹脂の少なくとも1種の共重合体などの混合樹脂組成物、ケン化度が95モル%以上のエチレンとビニルアルコール共重合体を主体とし、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー、エチレンと酢酸ビニル共重合体、エチレンとアクリル酸エステル共重合体、ケン化度が95モル%未満のエチレンとビニルアルコール共重合体などとの混合樹脂組成物、前記芳香族ナイロンや非晶質ナイロンと脂肪族ナイロンなどとの混合樹脂組成物も含まれる。また、特に柔軟性が必要な場合にはエチレン/ビニルアルコール共重合体系が選択される。

【0103】

ガスバリアー層の厚みは、包装する対象物、目的に応じて選択可能であって特に制限はないが、一般に好ましくは $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $5 \sim 50 \mu\text{m}$ である。例えばポリ塩化ビニリデンと共押出しする場合には、その層の厚みは熱安定性と耐低温性の点からフィルム全体の30%以下であるのが望ましい。ガスバリアー樹脂と多層化されたフィルム又はシート、或いは該多層フィルム又はシートより成形された容器を使用することにより、本発明で規定する軟質重合体等が有する特徴と、酸素バリアー性を併せ持つ優れた多層フィルム又はシート或いは容器を得ることができる。酸素バリアー性を付与することにより、包装された食品、精密機器等の内容物の劣化、腐敗、酸化等の品質の低下を低減する事が可能となる。ガスバリアー層とこれに隣接する層の接着性を向上する必要がある場合には、接着性樹脂層をその間に介在させることも可能である。

【0104】

本発明適用多層フィルムが、熱収縮性フィルムである場合は、 $40 \sim 100^\circ\text{C}$ における特定の温度において、その熱収縮率が、縦、横少なくとも一方の値で、 $20 \sim 200\%$ であることが好ましい。 20% 未満では低温収縮性が不十分となり、シュリンク処理後に、シワやタルミが生じる原因となりやすく、一方 200% を越えると保管中に収縮を生じて寸法が変化することもある。

本発明適用多層フィルム又はシートを製造するためには、一般にインフレーションフィルム製造装置やTダイフィルム製造装置などを用いる共押出し法、押出しコーティング法（押出しラミネート法ともいう）などの成形方法を採用することができる。またこれらの装置を用いて得た多層または単層フィルム又はシートを用いてドライラミネート法、サンドラミネート法、ホットメルトラミネーション法等公知の技術で目的とする多層フィルム又はシートを製造することも可能である。

【0105】

本発明適用多層フィルムが熱収縮フィルムの場合、その製造方法に特に制限は無く、公知の延伸フィルム製造方法等により得ることができる。例えば、Tダイ法、チューブラー法、インフレーション法等で押出したシートまたはフィルムを

、1軸延伸、2軸延伸、多軸延伸等の延伸法により得ることができる。1軸延伸の例としては、押出シートを押出方向と直交する方向にテンターで延伸する方法、押出チューブ状フィルムを円周方向に延伸する方法等を挙げることができる。2軸延伸の例としては、押出シートを、押出方向にロールで延伸した後、押出方向と直交する方向にテンター等で延伸する方法、押出チューブ状フィルムを、押出方向及び円周方向に同時または別々に延伸する方法等が挙げられる。また、必要に応じて、ヒートセット、コロナ処理、プラズマ処理等の後処理を行っても良い。

【0106】

さらに、本発明適用多層フィルム又はシートは少なくともその一つの層が架橋されていてもよい。架橋処理としては、電子線、 γ 線、パーオキサイド等従来の公知の方法が用いられる。また、架橋処理後に積層を行ってもよい。

本発明適用多層フィルム又はシートの具体的用途は、特に限定されないが、包装用フィルム、バッグ、パウチ等に使用することができる。ストレッチ性を有する多層フィルムの場合は、特に食品包装用ストレッチフィルム、パレットストレッチフィルム、保護フィルム等に好適に使用することができる。バリアー性フィルムの場合は、食品、飲料、精密機器、医薬品等の包装用に使用することができる。熱収縮性フィルムの場合は、シュリンク包装、シュリンクラベル結束等に使用することができる。

【0107】

〔建築材料〕

上記で述べた本発明の軟質重合体等、或いは該軟質重合体等と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体から成る重合体組成物、更にこれらに充填剤及び／又は難燃剤を配合した組成物を建築材料（以下、本発明適用建築材料と呼ぶ）として利用でき、優れた耐磨耗性、耐傷付き性等の特性を持ち、特に、床材、壁材、天井材、シーリング材として好適である。本発明適用建築材料は、発砲体構造を有する成型品としても利用できる。

本発明適用建築材料において、成分（a）と成分（b）の配合割合は、成分（a）／成分（b）の配合重量比率で100／0～5／95、好ましくは95／5

～10/90、更に好ましくは95/5～20/80であることが推奨される。

本発明適用建築材料には、充填剤として前述の成分(j)を使用することができる。また難燃剤(以下、成分(1)とも呼ぶ)としては、臭素含有化合物が主なハロゲン系難燃剤、芳香族系リン含有化合物が主なリン系難燃剤、金属水酸化物が主な無機系難燃剤等の難燃剤があげられる。

【0108】

ハロゲン系難燃剤としては、テトラブロモエタン、オクタブロモジフェニルオキサイド、デカブロモジフェニルオキサイド、ヘキサブロモシクロドデカン、トリブロモネオペンチルアルコール、ヘキサブロモベンゼン、デカブロモジフェニルエタン、トリス(トリブロモフェノキシ)Sトリアジン、トリス(2,3-ジブロモプロピル)イソシアヌレート、ビス(トリブロモフェノキシ)エタン、エチレンビス(テトラブロモフタルイミド)、ヘキサブロモベンゼン、ペンタブロモ・エチルベンゼン、ヘキサブロモ・ビフェニル、デカブロモジフェニル・オキシド、ペンタブロモクロロ・シクロヘキサン、テトラブロモビスフェノールAハロゲン化物を例示できる。

【0109】

また、テトラブロモビスフェノールAカーボネートオリゴマー、テトラブロモビスフェノールA・ビスフェノールAオリゴマー、テトラブロモビスフェノールS、トリス-(2,3-ジブロモプロピル-1-)イソシアヌレート、2,2-ビス-[4-(2,3-ジブロモプロポキシ)-3,5-ジブロモフェニル]-プロパン、ハロゲン化エポキシ樹脂、アンチモニー・シリコ・オキシド、水酸化アルミニウム、硼酸亜鉛を例示できる。

【0110】

また、トリス(クロロエチル)ホスフェート、トリス(モノクロロプロピル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、ビス(2,3-ジブロモプロピル)ホスフェート、トリス(2-ブロモ-3-クロロプロピル)ホスフェート、トリス(ブロモ・クレジル)ホスフェート、トリス(トリブロモフェニル)ホスフェート、トリス(ジブロモフェニル)ホスフェート、トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェート、ジエチル-N,N-ビス(2-ヒドロキシ

エチル) アミノメチルホスフェート、ハロゲン化燐酸エステル、塩素化パラフィン、塩素化ポリエチレンを例示できる。

さらにまた、パークロロシクロペンタデカノン、テトラブロモビスフェノール A、テトラブロム無水フタル酸、ジブロモネオペンチルアルコール、トリブロモフェノール、ペンタブロモベンジルポリアクリレート、クロレント酸、ジブロモクレジルグリシジルエーテル、ジブロモフェニルグリシジルエーテル、無水クロレント酸、テトラクロロ無水フタル酸等を例示することができる。

【0111】

本発明で用いる場合においては、実質的にハロゲンを含まない難燃剤が好ましく、下記のもものが例示される。リン系難燃剤として、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ジメチルメチルホスフェート、トリアリルホスフェート等及びその縮合体、リン酸アンモニウムおよびその縮合体、ジエチルN,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノメチルホスホネート等を例示することができる。

その他、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、硼酸亜鉛、硼酸バリウム、カオリン・クレイ、炭酸カルシウム、明ばん石、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、ホスフェイト化合物、赤リン、グアニジン化合物、メラミン化合物、3酸化アンチモン、5酸化アンチモン、アンチモン酸ナトリウム、シリコン樹脂、等が実質的にハロゲンを含まない難燃剤として例示することができる。

【0112】

近年環境問題等により無機難燃剤が主流となっており、例えば水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム等の金属水酸化物、硼酸亜鉛、硼酸バリウム等の金属酸化物、その他炭酸カルシウム、クレイ、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイト等、主に含水金属化合物等を好適な無機難燃剤として例示することができる。本発明においては、上記難燃剤のうち、難燃性向上の点から水酸化マグネシウム等の金属水酸化物が好ましい。なお、上記難燃剤の中

には、それ自身の難燃性発現効果は低いが、他の難燃剤と併用することで相乗的により優れた効果を発揮する、いわゆる難燃助剤も含まれる。本発明適用建築材料に使用する充填剤、難燃剤は、シランカップリング剤等の表面処理剤であらかじめ表面処理を行ったタイプを使用することもできる。

【0113】

充填剤及び／又は難燃剤の添加量としては、本発明適用建築材料用組成物全体に対して5～95重量%であり、好ましくは10～80重量%、更に好ましくは20～70重量%である。これらの充填剤、難燃剤は必要に応じ2種以上を併用しても良い。併用する場合は特に限定される物ではなく、充填剤成分同志でも難燃剤成分同志でも、あるいは充填剤と難燃剤の併用でもかまわない。

本発明適用建築材料には、必要に応じて任意の添加剤を配合することができる。添加剤の種類は、熱可塑性樹脂やゴム状重合体の配合に一般的に用いられるものであれば特に制限はない。

【0114】

例えば、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料や着色剤、ステアリン酸、ベヘニン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、エチレンビスステアロアミド等の滑剤、離型剤、有機ポリシロキサン、フタル酸エステル系やアジピン酸エステル化合物、アゼライン酸エステル化合物等の脂肪酸エステル系、ミネラルオイル等の可塑剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、りん系熱安定剤等の酸化防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、帯電防止剤、有機繊維、ガラス繊維、炭素繊維、金属ウイスカ等の補強剤、その他添加剤或いはこれらの混合物等が挙げられる。

【0115】

本発明適用建築材料は、必要に応じて、架橋することができる。架橋の方法は、過酸化物、イオウ等の架橋剤及び必要に応じて共架橋剤等の添加による化学的方法、放射線架橋等を例示することができる。架橋プロセスとしては、静的な方法、動的加硫法等を例示することができる。

架橋剤としては、前述の成分(e)の有機過酸化物、成分(f)の加硫促進剤を使用することができ、また前述の成分(g)や成分(h)などを併用すること

ができる。また電子線、放射線等による物理的架橋法も使用可能である。

【0116】

更に本発明適用建築材料は発泡成形体に加工して使用することもでき、本発明に適用可能な発泡方法は、化学的方法、物理的方法等があり、各々、無機系発泡剤、有機系発泡剤等の化学的発泡剤、物理発泡剤等の発泡剤の添加等により材料内部に気泡を分布させることができる。発泡材料とすることにより、軽量化、柔軟性向上、意匠性向上等を図ることができる。

発泡剤としては、前述の成分(k)を使用することができる。発泡剤の配合量は、本発明の軟質重合体等あるいは重合体組成物100重量部に対して0.1～8重量部、好ましくは0.3～6重量部、さらに好ましくは0.5～5重量部である。

【0117】

本発明適用建築材料は、シート、フィルム、各種形状の射出成形品、中空成形品、圧空成型品、真空成形品、押出成形品等多種多様の成形品として活用できる。また、本発明適用建築材料は、成形品の表面に必要な応じて外観性向上、耐摩耗性、耐候性、耐傷つき性等向上等を目的として、印刷、塗装、シボ等の加飾等を行うことができる。

本発明適用建築材料は、オレフィン系モノマーのみからなる樹脂に比べ、本来優れた印刷性、塗装性を有するが、更に印刷性、塗装性等を向上させる目的で表面処理を行うことが可能である。表面処理の方法としては、特に制限は無く、物理的方法、化学的方法等を使用可能であり、例えば、コロナ放電処理、オゾン処理、プラズマ処理、火炎処理、酸・アルカリ処理等を挙げることができる。これらのうち、コロナ放電処理が実施の容易さ、コスト、連続処理が可能等の点から好ましい。

【0118】

本発明適用建築用材料は、床材、壁材、天井材等のように、フィルム、シート、タイル、ボード等の平面構造を有する場合、単層構造、多層構造何れも可能である。他の形状についても必要に応じ多層構造とすることができる。多層構造の場合には、組成、組成分布、分子量、分子量分布等の異なる本発明の軟質重合体

等、充填剤、難燃剤の種類、配合量の異なる本発明の重合体組成物、他の樹脂成分、材料等を各層に使用することができる。

【0119】

本発明適用建築材料の使用形態に特に制限はないが、床材、壁材、天井材については、コンクリート、金属、木材等の構造材料を被覆し、最外層部分の被覆材料として使用することも可能である。本発明適用建築用材料のうち、床材、壁材、天井材は、シート、フィルム、タイル、ボード等の形状で提供され、接着剤、粘着材、釘、ねじ等の手法により構造材等基材に接合されるものである。また本発明適用建築材料のうち、シーリング材は、密閉性を向上させるための例えばガスケット等として提供されるものである。

具体的用途としては、一般住宅、オフィスビル、商業施設、公共施設等において、タイル等床材、内壁材、天井内壁材、窓枠ガスケット等を挙げることができる。

【0120】

〔制振、防音材料〕

上記で述べた本発明の軟質重合体等、或いは該軟質重合体等と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体から成る重合体組成物、更にこれらに充填剤及び／又は難燃剤を配合した組成物を制振、防音材料（以下、本発明適用制振、防音材料と呼ぶ）として利用でき、柔軟性にとみ、優れた制振性、防音性、耐磨耗性、耐傷付き性、強度等の特性を有する。

本発明適用制振、防音材料には、充填剤として前述の成分（j）を使用することができる。また難燃剤（以下、成分（1）とも呼ぶ）としては、臭素含有化合物が主なハロゲン系難燃剤、芳香族系リン含有化合物が主なリン系難燃剤、金属水酸化物が主な無機系難燃剤等の難燃剤があげられる。具体的には前述の成分（1）が使用できる。

【0121】

近年環境問題等により無機難燃剤が主流となっており、例えば水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム等の金属水酸化物、硼酸亜鉛、硼酸バリウム等の金属酸化物、その他炭酸カルシウム、クレー、塩基性炭酸マグネ

シウム、ハイドロタルサイト等、主に含水金属化合物等を好適な無機難燃剤として例示することができる。本発明においては、上記難燃剤のうち、難燃性向上の点から水酸化マグネシウム等の金属水酸化物が好ましい。なお、上記難燃剤の中には、それ自身の難燃性発現効果は低い、他の難燃剤と併用することで相乗的により優れた効果を発揮する、いわゆる難燃助剤も含まれる。本発明適用制振、防音材料に使用する充填剤、難燃剤は、シランカップリング剤等の表面処理剤であらかじめ表面処理を行ったタイプを使用することもできる。

【0122】

充填剤及び／又は難燃剤の添加量としては、本発明適用制振、防音材料用組成物全体に対して5～95重量%であり、好ましくは10～80重量%、更に好ましくは20～70重量%である。これらの充填剤、難燃剤は必要に応じ2種以上を併用しても良い。併用する場合は特に限定される物ではなく、充填剤成分同志でも難燃剤成分同志でも、あるいは充填剤と難燃剤の併用でもかまわない。

本発明適用制振、防音材料には、必要に応じて任意の添加剤を配合することができる。添加剤の種類は、熱可塑性樹脂やゴム状重合体の配合に一般的に用いられるものであれば特に制限はない。例えば、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料や着色剤、ステアリン酸、ベヘニン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、エチレンビスステアロアミド等の滑剤、離型剤、有機ポリシロキサン、フタル酸エステル系やアジピン酸エステル化合物、アゼライン酸エステル化合物等の脂肪酸エステル系、ミネラルオイル等の可塑剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、りん系熱安定剤等の酸化防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、帯電防止剤、有機繊維、ガラス繊維、炭素繊維、金属ウイスカ等の補強剤、その他添加剤或いはこれらの混合物等が挙げられる。

【0123】

本発明適用制振、防音材料は、必要に応じて、架橋することができる。架橋の方法は、過酸化物、イオウ等の架橋剤及び必要に応じて共架橋剤等の添加による化学的方法、放射線架橋等を例示することができる。架橋プロセスとしては、静的な方法、動的加硫法等を例示することができる。

架橋剤としては、前述の成分（e）の有機過酸化物、成分（f）の加硫促進剤を使用することができ、また前述の成分（g）や成分（h）などを併用することができる。また電子線、放射線等による物理的架橋法も使用可能である。

【 0 1 2 4 】

更に本発明適用制振、防音材料は発泡成形体に加工して使用することもでき、本発明に適用可能な発泡方法は、化学的方法、物理的方法等があり、各々、無機系発泡剤、有機系発泡剤等の化学的発泡剤、物理発泡剤等の発泡剤の添加等により材料内部に気泡を分布させることができる。発泡材料とすることにより、軽量化、柔軟性向上、意匠性向上等を図ることができる。

発泡剤としては、前述の成分（k）を使用することができる。発泡剤の配合量は、本発明の水添共重合体等あるいは重合体組成物 1 0 0 重量部に対して 0. 1 ～ 8 重量部、好ましくは 0. 3 ～ 6 重量部、さらに好ましくは 0. 5 ～ 5 重量部である。

【 0 1 2 5 】

本発明適用制振、防音材料は、シート、フィルム、各種形状の射出成形品、中空成形品、圧空成型品、真空成形品、押出成形品等多種多様の成形品として活用できる。また、本発明適用制振、防音材料は、成形品の表面に必要に応じて外観性向上、耐摩耗性、耐候性、耐傷つき性等向上等を目的として、印刷、塗装、シボ等の加飾等を行うことができる。

本発明適用制振、防音材料は、オレフィン系モノマーのみからなる樹脂に比べ、本来優れた印刷性、塗装性を有するが、更に印刷性、塗装性等を向上させる目的で表面処理を行うことが可能である。表面処理の方法としては、特に制限は無く、物理的方法、化学的方法等を使用可能であり、例えば、コロナ放電処理、オゾン処理、プラズマ処理、火炎処理、酸・アルカリ処理等を挙げることができる。これらのうち、コロナ放電処理が実施の容易さ、コスト、連続処理が可能等の点から好ましい。

【 0 1 2 6 】

本発明適用制振、防音材料は、床材、壁材、天井材等のように、フィルム、シート、タイル、ボード等の平面構造を有する場合、単層構造、多層構造何れも可

能である。他の形状についても必要に応じ多層構造とすることができる。多層構造の場合には、組成、組成分布、分子量、分子量分布等の異なる本発明の軟質重合体等、充填剤、難燃剤の種類、配合量の異なる本発明の重合体組成物、他の樹脂成分、材料等を各層に使用することができる。互いに異なる複数の共重合体を積層することにより、広い温度範囲での制振、防音性能を発揮することができる。

【 0 1 2 7 】

〔複層成形品〕

上記で述べた本発明の軟質重合体等、或いは該軟質重合体等と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体から成る重合体組成物、更にこれらに充填剤及び／又は難燃剤を配合した組成物を熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体と組み合わせて複層成形品（以下、本発明適用複層成形品と呼ぶ）として利用できる。

本発明適用複層成形品は、本発明の軟質重合体等、或いは該軟質重合体等と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体から成る重合体組成物、更にこれらに充填剤及び／又は難燃剤を配合した組成物（例えば、上記の〔補強性充填剤配合物〕、

〔動架橋物〕、〔建築材料〕で説明したものと同様の組成物）を熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体（具体的には、成分（b）と同じものが使用できる）と共押出することにより製造した複層シートを熱成形した複層成形品、或いは上記〔多層フィルム・シート〕を熱成形した複層成形品である。

【 0 1 2 8 】

共押出法は2台以上の押出機を使用し、一方の1台以上の押出機に本発明の軟質重合体等、或いは該軟質重合体等と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体から成る重合体組成物、更にこれらに充填剤及び／又は難燃剤を配合した組成物を投入し、他方の1台以上の押出機に熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体を投入して複層シートを製造し、この複層シートを熱成形、例えば真空成形、圧空成形して複層成形品を得るものである。共押出用ダイとしてはマルチマニホールダイ、コンバイニング、アダプターダイ、マルチスロットダイなどが使用される。マルチマニホールダイ等を使用して複層中空成形品、多層チューブ状成形品を得ることもできる。

【 0 1 2 9 】

本発明適用複層成形品において、共押出に使用される熱可塑性樹脂として好適なものは、共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物とのブロック共重合樹脂、本発明で使用するビニル芳香族化合物の重合体、ゴム変性スチレン系樹脂（HIPS）、アクリロニトリル-ブタジエーン-スチレン共重合樹脂（ABS）、メタクリル酸エステル-ブタジエーン-スチレン共重合樹脂（MBS）、ポリエチレン、エチレンを50重量%以上含有するエチレンとこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体、例えば、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブチレン共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体、エチレン-オクテン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体及びその加水分解物、エチレン-アクリル酸アイオノマーや塩素化ポリエチレンなどのポリエチレン系樹脂が挙げられる。

【 0 1 3 0 】

また、ポリプロピレン、プロピレンを50重量%以上含有するプロピレンとこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体、例えば、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-アクリル酸エチル共重合体や塩素化ポリプロピレンなどのポリプロピレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、熱可塑性ポリウレタン系樹脂、ポリ-4, 4'-ジオキシジフェニル-2, 2'-プロパンカーボネートなどのポリカーボネート系重合体、ポリエーテルスルホンやポリアリルスルホンなどの熱可塑性ポリスルホン、ポリオキシメチレン系樹脂、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテルなどのポリフェニレンエーテル系樹脂などが挙げられる。

【 0 1 3 1 】

また、共押出に使用されるゴム状重合体として好適なものは、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、エチレン-ブテン-ジエンゴム、エチレン-ブテンゴム、エチレン-ヘキセンゴム、エチレン-オクテンゴム等のオレフィン系エラストマー、スチレン-ブタジエンブロック共重合体及びその水素添加物、スチレン-イソプレンブロック共重合体及びその水素添加物等のスチレン系エラストマー、ブタジエンゴムの水素添加物、スチレン-ブタジエンゴムの水素添加物（但し本発明の軟質重合体等とは異なる）などが挙げられる。

熱可塑性樹脂やゴム状重合体は単独で使用しても良く、また2種類以上の混合物として使用してもよい。

本発明適用複層成形品は、自動車の内外装部品、家具部品、家電・OA機器関連部品、食品包装材料・容器、医療用材料などに利用できる。特に、多層チューブ状成形品は、医療用チューブ（例えば血液回路チューブ、点滴用輸液チューブ、カテーテルなど）、ガーデンホース類などの家庭用ホース、チューブ、自動販売機用チューブなどに利用できる。

【0132】

〔複層射出成形品〕

上記で述べた本発明の軟質重合体等、或いは該軟質重合体等と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体から成る重合体組成物、更にこれらに充填剤及び／又は難燃剤を配合した組成物を熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体と組み合わせて複層射出成形品（以下、本発明適用複層射出成形品と呼ぶ）として利用できる。本発明適用複層射出成形品は、金属部品と組み合わせて複層射出成形品を得ることもできる。

本発明適用複層射出成形品は、本発明の軟質重合体等、或いは該軟質重合体等と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体から成る重合体組成物、更にこれらに充填剤及び／又は難燃剤を配合した組成物（例えば、上記の〔補強性充填剤配合物〕、〔動架橋物〕、〔建築材料〕で説明したものと同様の組成物）を熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体（具体的には、成分（b）と同じものが使用できる）と二色射出成形法や複層インサート射出成形法にて成形した複層射出成形品である。

【0133】

本発明適用複層射出成形品は、2台以上の射出成形機を使用し、一方の1台以上の射出成形機に本発明の軟質重合体等、或いは該軟質重合体等と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体から成る重合体組成物、更にこれらに充填剤及び／又は難燃剤を配合した組成物を投入し、他方の1台以上の射出成形機に熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体を投入して、最初に後者を一部分成形しておき、次にこれを前者を射出成形する金型にインサートして、残りの部分へ前者を射出成形し

て一体化させたものである。

【0134】

本発明適用複層射出成形品を成形するには、二色射出成形機、インサート射出成形機を単独又は組み合わせて使用することができる。二色射出成形機としては、一般的なコアバック方式金型を装着したものや、DC型機と呼ばれる金型が180度回転するタイプのものが好ましい。インサート射出成形機としては、堅型のシステム成形機、つまり自動インサート装置、製品取出し装置を備えた、前処理、後加工も含めた複合自動成形機等が好ましい。

本発明適用複層成形品において、共押出に使用される熱可塑性樹脂として好適なものは、共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物とのブロック共重合樹脂、本発明で使用するビニル芳香族化合物の重合体、ゴム変性スチレン系樹脂（HIPS）、アクリロニトリル-ブタジエーン-スチレン共重合樹脂（ABS）、メタクリル酸エステル-ブタジエーン-スチレン共重合樹脂（MBS）、ポリエチレンが挙げられる。

【0135】

また、エチレンを50重量%以上含有するエチレンとこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体、例えば、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブチレン共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体、エチレン-オクテン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体及びその加水分解物、エチレン-アクリル酸アイオノマーや塩素化ポリエチレンなどのポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン、プロピレンを50重量%以上含有するプロピレンとこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体、例えば、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-アクリル酸エチル共重合体や塩素化ポリプロピレンなどのポリプロピレン系樹脂が挙げられる。

また、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、熱可塑性ポリウレタン系樹脂、ポリ-4,4'-ジオキシジフェニル-2,2'-プロパンカーボネートなどのポリカーボネート系重合体、ポリエーテルスルホンやポリアリルスルホンなどの熱可塑性ポリスルホン、ポリオキシメチレン系樹脂、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルなどのポリフェニレンエーテル系樹脂などが挙

げられる。

【0136】

また、共押出に使用されるゴム状重合体として好適なものは、エチレンープロピレンゴム、エチレンープロピレンージエンゴム、エチレンーブテンージエンゴム、エチレンーブテンゴム、エチエンーヘキセンゴム、エチレンーオクテンゴム等のオレフィン系エラストマー、スチレンーブタジエンブロック共重合体及びその水素添加物、スチレンーイソpreneブロック共重合体及びその水素添加物等のスチレン系エラストマー、ブタジエンゴムの水素添加物、スチレンーブタジエンゴムの水素添加物（但し本発明の軟質重合体とは異なる）などが挙げられる。熱可塑性樹脂やゴム状重合体は単独で使用しても良く、また2種類以上の混合物として使用してもよい。

本発明適用複層成形品に用いられる金属部品の材質、形状には特に制限はない。代表的なものは鉄、ステンレス、銅、真ちゅう、ニッケル等でできた部品、例えばボルト、金属芯等が含まれる。

本発明適用複層成形品は相互の密着性が良く、自動車の内外装部品、家具部品、家電・OA機器関連部品などに幅広く利用できる。

【0137】

〔電線被覆材料〕

上記で述べた本発明の軟質重合体等、或いは該軟質重合体等と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体から成る重合体組成物、更にこれらに充填剤及び／又は難燃剤を配合した組成物を電線被覆材料（以下、本発明適用電線被覆材料と呼ぶ）として利用でき、電気絶縁性、可とう性、皮むき性に優れた電線被覆材料として電線、電力ケーブル、通信ケーブル、送電用ケーブルに好適である。

本発明適用電線被覆材料には、充填剤として前述の成分（j）を使用することができる。また難燃剤（以下、成分（1）とも呼ぶ）としては、臭素含有化合物が主なハロゲン系難燃剤、芳香族系リン含有化合物が主なリン系難燃剤、金属水酸化物が主な無機系難燃剤等の難燃剤があげられる。具体的には前述の成分（1）が利用できる。

【0138】

近年環境問題等により無機難燃剤が主流となっており、例えば水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム等の金属水酸化物、硼酸亜鉛、硼酸バリウム等の金属酸化物、その他炭酸カルシウム、クレー、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイト等、主に含水金属化合物等を好適な無機難燃剤として例示することができる。本発明においては、上記難燃剤のうち、難燃性向上の点から水酸化マグネシウム等の金属水酸化物が好ましい。なお、上記難燃剤の中には、それ自身の難燃性発現効果は低い、他の難燃剤と併用することで相乗的により優れた効果を発揮する、いわゆる難燃助剤も含まれる。本発明適用電線被覆材料に使用する充填剤、難燃剤は、シランカップリング剤等の表面処理剤であらかじめ表面処理を行ったタイプを使用することもできる。

【 0 1 3 9 】

充填剤及び／又は難燃剤の添加量としては、本発明適用電線被覆材料用組成物全体に対して5～95重量%であり、好ましくは10～80重量%、更に好ましくは20～70重量%である。これらの充填剤、難燃剤は必要に応じ2種以上を併用しても良い。併用する場合は特に限定される物ではなく、充填剤成分同志でも難燃剤成分同志でも、あるいは充填剤と難燃剤の併用でもかまわない。

本発明適用電線被覆材料には、必要に応じて任意の添加剤を配合することができる。添加剤の種類は、熱可塑性樹脂やゴム状重合体の配合に一般的に用いられるものであれば特に制限はない。例えば、カーボンプラック、酸化チタン等の顔料や着色剤、ステアリン酸、ベヘニン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、エチレンビスステアロアミド等の滑剤、離型剤、有機ポリシロキサン、フタル酸エステル系やアジピン酸エステル化合物、アゼライン酸エステル化合物等の脂肪酸エステル系、ミネラルオイル等の可塑剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、りん系熱安定剤等の酸化防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、帯電防止剤、有機繊維、ガラス繊維、炭素繊維、金属ウイスカ等の補強剤、その他添加剤或いはこれらの混合物等が挙げられる。

【 0 1 4 0 】

本発明適用電線被覆材料は、必要に応じて、架橋することができる。架橋の方

法は、過酸化物、イオウ等の架橋剤及び必要に応じて共架橋剤等の添加による化学的方法、放射線架橋等を例示することができる。架橋プロセスとしては、静的な方法、動的加硫法等を例示することができる。架橋物は、架橋する前のもの比べて、繰返しインパルスによる絶縁破壊電圧の低下がさらに改良され、しかも絶縁破壊が生じるまでの繰返しインパルスの印加回数がさらに延長される。

【 0 1 4 1 】

架橋剤としては、前述の成分（e）の有機過酸化物、成分（f）の加硫促進剤を使用することができ、また前述の成分（g）や成分（h）などを併用することができる。また電子線、放射線等による物理的架橋法も使用可能である。

更に本発明適用電線被覆材料は発泡成形体に加工して使用することもでき、本発明に適用可能な発泡方法は、化学的方法、物理的方法等があり、各々、無機系発泡剤、有機系発泡剤等の化学的発泡剤、物理発泡剤等の発泡剤の添加等により材料内部に気泡を分布させることができる。発泡材料とすることにより、軽量化、柔軟性向上、意匠性向上等を図ることができる。発泡剤としては、前述の成分（k）を使用することができる。発泡剤の配合量は、本発明の軟質重合体等あるいは重合体組成物 1 0 0 重量部に対して 0. 1 ～ 8 重量部、好ましくは 0. 3 ～ 6 重量部、さらに好ましくは 0. 5 ～ 5 重量部である。

【 0 1 4 2 】

〔高周波融着性組成物〕

上記で述べた本発明の軟質重合体等は、高周波又はマイクロ波による融着が可能な下記の高周波融着性組成物（以下、本発明適用高周波融着性組成物と呼ぶ）として利用できる。

a. 成分（a） 1 0 0 重量部、エチレンーアクリル酸エステル共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、および分子鎖中に水酸基を有する化合物（成分（m）と略す）、からなる群から選ばれる少なくとも一種 1 ～ 5 0 重量部、からなる高周波融着性組成物。

b. 成分（a） 1 0 0 重量部、成分（m）とは異なる成分（b） 5 ～ 1 5 0 重量部、および成分（m） 1 ～ 5 0 重量部、からなる高周波融着性組成物。

本発明適用高周波融着性組成物に用いる前記エチレンーアクリル酸エステル共

重合体は、得られる組成物の柔軟性や、シール性、特に高周波ウェルダー適性、押出し加工性などの点でアクリレート含有率が5重量%以上であることが好ましく、特に好ましくは5～20重量%である。

【0143】

本発明適用高周波融着性組成物に用いる、前記エチレン-アクリル酸エステル共重合体に使用されるアクリレートとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどが挙げられるが、最も好ましいのはエチルアクリレートである。

一方、本発明適用高周波融着性組成物に用いる前記エチレン-酢酸ビニル共重合体は、前記エチレン-アクリル酸エステル共重合体の場合と同様の特性達成のため、酢酸ビニル含有率が5重量%以上であることが好ましく、特に好ましくは5～20重量%であることが望ましい。

【0144】

また、分子鎖中に水酸基を有する化合物としては、多価アルコール化合物、フェノール化合物、ビニルアルコール系樹脂、エポキシ基含有化合物、両末端水酸基含有樹脂および水酸基グラフトポリオレフィン系樹脂などが挙げられる。

上記のうち、多価アルコール化合物とは、分子内に2個以上の水酸基を有するものをいい、その具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサジオール、2,5-ヘキサジオール、3,4-ヘキサジオール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、無水エンネアヘプチトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,6-ヘキサントリオール、ペンチトール類（リビトール、アラビニトール、D-アラビニトール、L-アラビニトール、D, L-アラビニトール、キシリトール等）を例示できる。

【0145】

また、ヘキシトール類（アリトール、ダルシトール、ガラクチトール、グルシトール、D-グルシトール、L-グルシトール、D, L-グルシトール、D-マンニトール、L-マンニトール、D, L-マンニトール、アルトリトール、D-

アルトリトール、L-アルトリトール、D、L-アルトリトール、イジトール、D-イジトール、L-イジトール等）、テトリトール類（エリトリトール、スレイトール、D-スレイトール、L-スレイトール、D、L-スレイトール）、マルチトール、ラクチトール等を例示することができる。これらの中でも、ポリエチレングリコール、ペンタエリスリトール類、グリセリン、トリメチロールプロパンが特に好ましい。

【0146】

フェノール化合物とは、分子内に1個または2個以上の水酸基を有する芳香族化合物をいい、その具体例としては、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、3,5-キシレノール、カルバクロール、チモール、 α -ナフトール、 β -ナフトール、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ジメチロールフェノール、ピロガロール、フロログルシン等を例示することができる。これらの中でも、カテコール、ジメチロールフェノールなどの2価フェノールまたはピロガロールなどの3価フェノールが好ましい。

【0147】

ビニルアルコール系樹脂は、酢酸ビニル樹脂を苛性ソーダ、苛性カリなどを用いて鹼化反応することにより得られるポリビニルアルコール樹脂（以下「PVA」という）またはエチレン、プロピレンに代表される α -オレフィンと酢酸ビニル共重合体を鹼化反応して得られる α -オレフィン-酢酸ビニル共重合体鹼化物樹脂が挙げられる。通常、重合が容易なことから、 α -オレフィン成分としてエチレンが用いられており、得られたエチレン-酢酸ビニル樹脂をポリビニルアルコール樹脂と同様に鹼化反応により得られるエチレン-ビニルアルコール共重合体樹脂（以下「EVOH」という）がよく知られている。

【0148】

上記PVAに関しては、多くのものが市販されており、これらを使用することができる。市販品の例としては、（株）クラレより「商品名：ポパール」、日本合成化学（株）より「商品名：ゴーセノール」がある。また、EVOHとしては、エチレン含有量15～90モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体をケン化して得られるケン化度30～100%の重合体が好ましい。これに相当する市販品

の例としては、(株)クラレ「商品名：エバール」、日本合成化学(株)「ソアノール」などがある。

【0149】

両端水酸基含有樹脂とは、ポリブタジエン、ポリイソプレンおよび石油樹脂等の両末端にヒドロキシ基、カルボキシ基、エポキシ基を含む水素化物をいう。分子量としては、10,000以下のものである。好ましくは、5,000以下のものが好適である。両端水酸基含有樹脂については、市販されているものが使用できる。市販品の例としては、三菱化成(株)製「商品名：ポリテールH」、出光石油化学(株)製「商品名：エポール」等が挙げられる。水酸基グラフトポリオレフィン系樹脂としては、ポリプロピレンなどのポリオレフィンに有機過酸化物などを使用して水酸基をグラフトさせたグラフト変性ポリオレフィンをいう、これらの市販品としては、三洋化成(株)製「商品名：ユーメックス」が挙げられる。

これら、(m)成分は、単独で使用しても良く、また、2種類以上の混合物として使用してもよい。

【0150】

本発明適用高周波融着性組成物には、必要に応じて任意の添加剤を配合することができる。添加剤の種類は、熱可塑性樹脂やゴム状重合体の配合に一般的に用いられるものであれば特に制限はない。例えば、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、マイカ、けい酸(ホワイトカーボン)、酸化チタン等の無機充填剤、カーボンブラック、酸化鉄等の顔料、ステアリン酸、ベヘニン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、エチレンビスステアロアミド等の滑剤、離型剤、有機ポリシロキサン、ミネラルオイル等の可塑剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、りん系熱安定剤等の酸化防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、難燃剤、帯電防止剤、有機繊維、ガラス繊維、炭素繊維、金属ウイスカ等の補強剤、着色剤、その他の添加剤、或いはこれらの混合物等が挙げられる。

【0151】

本発明適用高周波融着性組成物は柔軟性、耐磨耗性、耐傷付き性に優れ、かつ高周波またはマイクロ波による融着が可能である。本発明適用高周波融着性組成物は、そのまま、或いは各種添加剤を配合した組成物として、シート、フィルム、各種形状の射出成形品、中空成形品、圧空成型品、真空成形品、押出成形品、不織布や繊維状の成形品等多種多様の成形品として活用できる。これらの成形品は、食品包装材料、医療用器具材料、家電製品及びその部品、自動車部品・工業部品・家庭用品・玩具等の素材、履物用素材などの用途分野において高周波融着させて利用できる。

【 0 1 5 2 】

〔スラッシュ成形材料〕

上記で述べた成分（a）の軟質重合体等と成分（b）の熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体から成る重合体組成物をスラッシュ成形材料（以下、本発明適用スラッシュ成形材料と呼ぶ）として利用でき、インストルメントパネルなどの自動車内装用の表皮などの表皮材用の材料として加工性、耐傷つき性に優れたスラッシュ成形材料、該スラッシュ成形材料からなるスラッシュ成形用パウダー、およびそれらよりなる表皮材を提供する。

本発明適用スラッシュ成形材料における成分（b）の配合量は、成分（a）／成分（b）の配合重量比率で、50～97／50～3、好ましくは70～95／30～5、更に好ましくは80～90／20～10であることが推奨される。

本発明適用スラッシュ成形材料には、必要に応じて任意の添加剤を配合することができる。添加剤の種類は、熱可塑性樹脂やゴム状重合体の配合に一般的に用いられるものであれば特に制限はない。

【 0 1 5 3 】

本発明適用スラッシュ成形材料としては、成形加工性を維持し、耐熱性に優れるため、成分（a）と成分（b）から構成される重合体組成物を、有機過酸化合物等の架橋剤を用いて架橋するのが好ましい。この架橋体のゲル分率は、50～98％であることが好ましく、さらには70～95％の範囲であることが好ましい。ここでゲル分率は、例えば架橋した重合体組成物5mg（W1とする）を試料瓶に入れて、その中にトルエン50mlを加えアルミブロックバスを用いて12

0℃にて12時間抽出を行い、その後、ステンレス金網でろ過して金網上の未溶解分を105℃にて5時間乾燥して秤量し（W2とする）、次式に従い求めた値である。

$$\text{ゲル分率} = (W2 / W1) \times 100$$

【0154】

架橋剤は、重合体組成物に架橋構造を導入させて耐熱性を付与する目的で使用されるものであり、前述の成分（e）の有機過酸化物、成分（f）の加硫促進剤を使用することができ、また前述の成分（g）や成分（h）などを併用することができる。有機過酸化物等の架橋剤の使用量は、通常重合体組成物100重量部に対し、0.1～7重量部、好ましくは、0.5～5重量部であり、架橋助剤の使用量は、重合体組成物100重量部に対し、通常0.03～5重量部、好ましくは、0.05～4重量部である。

架橋構造を導入するには、例えば、重合体組成物と有機過酸化物等の架橋剤と、さらに必要に応じて、架橋助剤とをドライブレンドしたのち、加圧ニーダーを用いて120～230℃で熔融混練するか、2軸押出機で連続的に熔融混練する方法などが挙げられる。

【0155】

本発明適用スラッシュ成形材料は、平均粒径が50～500μmのパウダーとすることが好ましく、さらに好ましくは、60～450μmである。このようなパウダーは、上記で得られた重合体組成物をターボミル、ピンミル、ハンマーミルなどの粉砕機を用いて微粉砕して得ることができる。この際、通常では常温粉砕であるが、冷媒や冷却設備を使用して-60℃以下の温度に冷却して機械粉砕することができる。平均粒径50～500μmのパウダーとすることにより、パウダー流動性が良く、ピンホールが無く、表面の平滑な成形品が得られる。50μm未満では、パウダーの流動性が悪く、成形品の表面外観が劣り、一方500μmを超えると、成形溶融性が劣り、ピンホールの発生が生じる傾向がある。

【0156】

本発明においては、本発明適用スラッシュ成形材料を、例えば、圧縮成形、ロール成形、押出成形、射出成形などの各種成形加工法に供するか、上記組成物を

粉碎して得られたパウダーを、パウダースラッシュ成形に供することにより表皮材を得ることができる。ここで、パウダースラッシュ成形とは、例えば、スラッシュ成形材料のパウダーを、一軸回転ハンドルの付いた一軸回転パウダースラッシュ成形装置に取り付けたステンレス製角形容器に投入し、次いでこの容器の上部に、予め180～300℃、好ましくは200～280℃に加熱した、所定形状の電鍍金型を取り付け、一軸回転ハンドルを回転させて、上記容器と電鍍金型を同時に左右に数回、回転を繰り返し、その後、電鍍金型を木ハンマーなどで数回たたき、過剰のパウダーを払い落とし、次いで容器から電鍍金型を外し、250～450℃、好ましくは300～430℃の加熱炉中で5～60秒、好ましくは10～30秒、加熱溶融した後、水冷し、金型より成形品を取り出す成形方法である。

本発明適用スラッシュ成形材料、該スラッシュ成形材料からなるスラッシュ成形用パウダー、およびそれらよりなる表皮材は、自動車内装材であるインストルメントパネル、天井、ドア、座席シート、ピラー、ステアリングホイール、取っ手など、家具、雑貨、家屋の内張りなどの表皮材として有用である。

【0157】

〔粘接着性組成物〕

上記で述べた本発明の軟質重合体等、或いは該軟質重合体等と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体から成る重合体組成物を粘着付与剤（以下、成分（n）とも呼ぶ）と配合することにより粘接着性組成物（以下、本発明適用粘接着性組成物と呼ぶ）として利用でき、粘着力等の粘着特性のバランス性能や高温加熱下における溶融粘度安定性に優れる特性を生かして、下記のような用途に活用できる。

- a. 本発明適用粘接着性組成物からなる粘接着剤層を有することを特徴とする粘着性テープ。
- b. 本発明適用粘接着性組成物からなる粘接着剤層を有することを特徴とする粘着性シートまたはフィルム。
- c. 本発明適用粘接着性組成物からなる粘接着剤層を有することを特徴とする粘着性ラベル。

【 0 1 5 8 】

d. 本発明適用粘接着性組成物からなる粘接着剤層を有することを特徴とする表面保護シートまたはフィルム。

e. 本発明適用粘接着性組成物を含有する接着剤。

本発明適用粘接着性組成物を構成する成分（n）としては、種類は特に限定はなく、ロジン系テルペン系樹脂、水添ロジン系テルペン系樹脂、クマロン系樹脂、フェノール系樹脂、テルペン－フェノール系樹脂、芳香族炭化水素樹脂、脂肪族炭化水素樹脂などの公知の粘着付与性樹脂が挙げられ、これらの粘着付与剤は2種類以上混合して使用して良い。粘着付与剤の具体例としては、「ゴム・プラスチック配合薬品」（ラバーダイジェスト社編）に記載されたものが使用できる。

【 0 1 5 9 】

粘着付与剤の使用量としては、成分（a）成分100重量部に対して20～400重量部、好ましくは50～350重量部の範囲で使用される。その使用量が20重量部未満では、粘接着性組成物の粘着性を付与しにくく、また、400重量部を超えると粘接着性組成物の軟化点の低下を起し、いずれの場合も粘接着性特性を損ねる傾向を生じる。

また本発明適用粘接着性組成物は、公知のナフテン系、パラフィン系のプロセスオイル及びこれらの混合オイルを軟化剤として使用することができる。具体的な軟化剤としては、前記の成分（i）が挙げられる。軟化剤を添加することにより、粘接着性組成物の粘度が低下するので加工性が向上するとともに、粘着性が向上する。軟化剤の使用量は成分（a）100重量部に対して0～200重量部の範囲で使用するのが好ましい。200重量部を超えると粘接着性組成物の保持力を著しく損ねる傾向を生じる。

【 0 1 6 0 】

更に、本発明適用粘接着性組成物において、必要により、酸化防止剤、光安定剤などの安定剤を添加することも出来る。酸化防止剤としては、例えば2，6－ジ－t－ブチル－4－メチルフェノール、n－オクタデシル－3－（4’－ヒドロキシ－3’，5’－ジ－t－ブチルフェニル）プロピオネート、2，2’－メ

チレンビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレンビス（４－エチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、２，４－ビス〔（オクチルチオ）メチル〕－０－クレゾール、２－ｔ－ブチル－６－（３－ｔ－ブチル－２－ヒドロキシ－５－メチルベンジル）－４－メチルフェニルアクリレート、２，４－ジ－ｔ－アミル－６－〔１－（３，５－ジ－ｔ－アミル－２－ヒドロキシフェニル）エチル〕フェニルアクリレート、２－〔１－（２－ヒドロキシ－３，５－ジ－ｔ－ペンチルフェニル）〕アクリレートなどのヒンダードフェノール系酸化防止剤；ジラウリルチオジプロピオネート、ラウリルステアリルチオジプロピオネートペンタエリスリトール－テトラキス（ β －ラウリルチオプロピオネート）などのイオウ系酸化防止剤；トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ホスファイトなどのリン系酸化防止剤などを挙げる事ができる。

【０１６１】

また、光安定剤としては、例えば２－（２’－ヒドロキシ－５’－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－３’，５’－ｔ－ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－３’，５’－ジ－ｔ－ブチルフェニル）－５－クロロベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤や２－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系紫外線吸収剤、あるいはヒンダードアミン系光安定剤などを挙げる事ができる。

【０１６２】

更に上記の安定剤以外に、本発明適用粘接着性組成物には必要により、ベンガラ、二酸化チタンなどの顔料；パラフィンワックス、マイクロクリスタンワックス、低分子量ポリエチレンワックス、などのワックス類；無定形ポリオレフィン、エチレン－エチルアクリレート共重合体などのポリオレフィン系又は低分子量のビニル芳香族系熱可塑性樹脂；天然ゴム；ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン－ブタジエンゴム、エチレン－プロピレンゴム、クロロプレンゴム、アクリルゴム、イソプレン－イソブチレンゴム、ポリペンタナマーゴム、及びスチレン－ブタジエン系ブロック共重合体、スチレン－イソプレン系ブロッ

ク共重合体及びこれらの水添ブロック共重合体などの合成ゴムを添加しても良い。

【 0 1 6 3 】

本発明適用粘接着性組成物の製造方法は特に制限されるものではなく、公知の混合機、ニーダーなどで、加熱下で均一混合する方法で調製される。

本発明適用粘接着性組成物は、良好な溶融粘度、粘着力を示し、また溶融粘度変化率も小さく粘接着特性において優れたバランス性能を有する。これらの特徴を生かして各種粘着テープ・ラベル類、感圧性薄板、感圧性シート、表面保護シート・フィルム、各種軽量プラスチック成型品固定用裏糊、カーペット固定用裏糊、タイル固定用裏糊、接着剤などに利用でき、特に粘着性テープ用、粘着性シート・フィルム用、粘着性ラベル用、表面保護シート・フィルム用、接着剤用として有用である。

【 0 1 6 4 】

〔アスファルト組成物〕

上記で述べた本発明の軟質重合体等、或いは該軟質重合体等と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体から成る重合体組成物をアスファルト（以下、成分（○）とも呼ぶ）と配合することによりアスファルト組成物（以下、本発明適用アスファルト組成物と呼ぶ）として利用でき、伸度、高温貯蔵安定性等のアスファルト特性バランスの良好な特性を生かして、下記のような用途に活用できる。

a. 本発明適用アスファルト組成物からなることを特徴とする道路舗装用アスファルト組成物。

b. 本発明適用アスファルト組成物からなることを特徴とするルーフィング・防水シート用アスファルト組成物。

c. 本発明適用アスファルト組成物からなることを特徴とするシーラント用アスファルト組成物。

【 0 1 6 5 】

本発明適用アスファルト組成物に使用される成分（○）のアスファルトは、石油精製の際の副産物（石油アスファルト）。または天然の産出物（天然アスファルト）として得られるもの、もしくはこれらと石油類を混合したものなどを上げ

ることができ、その主成分は瀝青（ピチューメン）と呼ばれるものである。具体的にはストレートアスファルト、セミブローンアスファルト、ブローンアスファルト、タール、ピッチ、オイルを添加したカットバックアスファルト、アスファルト乳剤などを使用することができる。これらは混合して使用しても良い。

本発明適用アスファルト組成物において好ましいアスファルトは、針入度が30～300、好ましくは40～200、更に好ましくは45～150のストレートアスファルトである。本発明適用アスファルト組成物において、成分（a）の配合割合は、アスファルト100重量部に対して0.5～50重量部、好ましくは1～30重量部、更に好ましくは3～20重量部である。

【0166】

本発明適用アスファルト組成物には必要に応じて種々の添加剤を配合することができる。これらの添加剤には、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、シリカ、アルミナ、酸化チタン、ガラス繊維、ガラスビーズ等の無機充填剤、有機繊維、クマロンインデン樹脂等の有機補強剤、有機パーオキシド、無機パーオキシド等の架橋剤、チタン白、カーボンブラック、酸化鉄等の顔料、染料、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、芳香族系プロセスオイル、パラフィン、有機ポリシロキサン、ミネラルオイル等の軟化剤・可塑剤、クマロンインデン樹脂、テルペン樹脂などの粘着付与樹脂である。

【0167】

また、アタクチックポリプロピレン、エチレンーエチルアクリレート共重合体などのポリオレフィン系樹脂、低分子量のビニル芳香族系熱可塑性樹脂、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、エチレンープロピレンゴム、クロロプレンゴム、アクリルゴム、イソプレンーイソブチレンゴム、及び本発明以外のスチレンーブタジエン系ブロック共重合体又はその水添物、スチレンーイソプレン系ブロック共重合体又はその水添物等の合成ゴム、イオウ等の加硫剤、加硫助剤、その他の増量剤あるいはこれらの混合物があげられる。特に、本発明適用アスファルト組成物が道路舗装用として用いられる場合には、通常鉱物質の碎石、砂、スラグなどの骨材と混合して使用される。

【 0 1 6 8 】

【発明の実施の形態】

以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

尚以下の実施例において、水添反応に用いた水添触媒は下記の方法で調製した。

(1) 水添触媒 I

窒素置換した反応容器に乾燥、精製したシクロヘキサン 1 リットルを仕込み、ビス (η 5 - シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド 1 0 0 ミリモルを添加し、十分に攪拌しながらトリメチルアルミニウム 2 0 0 ミリモルを含む *n* - ヘキサン溶液を添加して、室温にて約 3 日間反応させた。

【 0 1 6 9 】

(2) 水添触媒 I I

窒素置換した反応容器に乾燥、精製したシクロヘキサン 2 リットルを仕込み、ビス (η 5 - シクロペンタジエニル) チタニウムジ (*p* - トリル) 4 0 ミリモルと分子量が約 1 , 0 0 0 の 1 , 2 - ポリブタジエン (1 , 2 - ビニル結合量約 8 5 %) 1 5 0 グラムを溶解した後、*n* - ブチルリチウム 6 0 ミリモルを含むシクロヘキサン溶液を添加して室温で 5 分反応させ、直ちに *n* - ブタノール 4 0 ミリモルを添加攪拌して室温で保存した。また以下の実施例において、重合体の特性や物性の測定は次のようにして行った。

【 0 1 7 0 】

A. 共重合体の特性

1) スチレン含有量

紫外分光光度計 (島津製作所製、UV - 2 4 5 0) を用いて測定した。

2) ポリスチレンブロック含有量

水添前の共重合体を用い、I. M. Kolthoff, et al. , J. Polym. Sci. 1, 4 2 9 (1 9 4 6) に記載の四酸化オスミウム酸法で測定した。

また、水添した重合体からポリスチレンブロック含量を測定する場合は、水添後の共重合体を用い、核磁気共鳴装置 (日本電子社製、JMN - 2 7 0 WB) を

使用して, Y. Tanaka, et al., RUBBER CHEMISTRY and TECHNOLOGY 54, 685 (1981) に記載の方法に準じて測定した。

試料は、共重合体 30 mg を 1 g の重クロロホルムに溶解して $^1\text{H-NMR}$ を測定した。

【0171】

ポリスチレンブロック含有量 (Ns) は、全積算値に対する化学シフト 6.9 ~ 6.3 ppm の積算値の比率から求めた。計算方法を下記に示す。その後、式 (F) を用いて (Os) 値を算出した。

・ブロック St 強度: (6.9 ~ 6.3 ppm) 積算値 / 2

・ランダム St 強度: (7.5 ~ 6.9 ppm) 積算値 - 3 (ブロック St 強度)

・EB 強度: 全積算値 - 3 { (ブロック St 強度) + (ランダム St 強度) } / 8

ポリスチレンブロック含有量 (Ns)

$$= 104 (\text{ブロック St 強度}) / [104 \{ (\text{ブロック St 強度}) + (\text{ランダム St 強度}) \} + 56 (\text{EB 強度})]$$

【0172】

3) ビニル結合量及び水添率

核磁気共鳴装置 (BRUKER 社製、DPX-400) を用いて測定した。

4) 軟質重合体等の分子量及び分子量分布

GPC [装置は、ウォーターズ製] で測定し、溶媒にはテトラヒドロフランを用い、測定条件は、温度 35℃で行った。分子量は、クロマトグラムのピークの分子量を、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線 (標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成) を使用して求めた重量平均分子量である。また、分子量分布は、得られた重量平均分子量と数平均分子量の比である。

【0173】

5) $\tan \delta$ (損失正接) のピーク温度

粘弾性測定解析装置 ((株) レオロジ 社製 型式 DVE-V4 を使用) を用

い、粘弾性スペクトルを測定して求めた。

6) 結晶化ピーク及び結晶化ピーク熱量

DSC [マックサイエンス社製、DSC 3200S] で測定した。室温から 30℃/分の昇温速度で 150℃まで昇温し、その後 10℃/分の降温速度で -100℃まで降温して結晶化カーブを測定して結晶化ピークの有無を確認した。また、結晶化ピークがある場合、そのピークが出る温度を結晶化ピーク温度とし、結晶化ピーク熱量を測定した。

【0174】

7) 変性率

シリカ系ゲルを充填剤とした GPC カラムに、変性した成分が吸着する特性を応用し、試料及び低分子量内部標準ポリスチレンを含む試料溶液に関して、上記 4 のポリスチレン系ゲル (昭和電工製: Shodex) の GPC と、シリカ系ガラス GPC (デュポン社製 Zorbax) の両クロマトグラムを測定し、それらの差分よりシリカカラムへの吸着量を測定し変性率を求めた。

【0175】

B. 軟質重合体等の物性

1) 軟質重合体等の柔軟性

JIS K6251 に準拠して引張特性を測定し、100% 延伸時の応力 (以下、100%Mo と呼ぶ) を柔軟性の指標とした。100%Mo が小さいほど柔軟性が良好である。引張速度は 200 mm/min、測定温度は 23℃で行った。

2) 軟質重合体等の引張残留歪率

JIS K6262 に準拠した引張特性の測定において、試験片を破断するまで引っ張り、破断して 24 時間後の残留伸びを破断伸びで叙した値 (%) を引張残留歪率とした。引張速度は 200 mm/min、測定温度は 23℃で行った。

$$\text{引張残留歪率} = (L2 / L1) \times 100$$

ここで、L1 : 破断時の標線間の長さ

L2 : 破断して 24 時間後の標線間の長さ

【0176】

3) 軟質重合体等の耐磨耗性

学振型摩擦試験器（テスター産業株式会社製、AB-301型）を用い、成形シート表面（皮シボ加工面）を、摩擦布カナキン3号綿、荷重500gで摩擦し、摩擦後の体積減少量によって、以下の基準で判定した。

◎；摩擦回数10,000回後に、体積減少量が0.01ml以下

○; " 0.01を越し0.05ml

以下

Δ ; " 0.05を越し0.10ml

以下

× ; " 0. 1 m l を越したもの

4) 軟質重合体等の耐油性

50 mm×50 mm×2 mm厚さの試験片を室温で24時間n-ヘプタンに浸漬し、浸漬前後の重量変化(%)を求めた。

【0 1 7 7】

C. 重合体組成物の物性

a) 熱可塑性樹脂組成物

軟質重合体等と熱可塑性樹脂を二軸押出機（PCM30）で混練し、ペレット化することにより組成物を得た。

1) 耐衝擊性

J I S K 7 1 1 0 に準拠して、射出成形試験片のアイゾット衝撃強度（ノッチ付き）を測定した。測定温度は、23℃で行った。

2) 加工特性

射出成形した成形品の外観を下記の評価基準に従って目視評価した。

○：射出成形品の外觀良好

×：射出成形品の表面にフローマークを有する

b) ゴム状重合体組成物

軟質重合体等とゴム状重合体を二軸押出機（PCM30）で混練し、ペレット化することにより組成物を得た。

1) 引張特性 (引張強度と伸び)

J I S K 6 2 5 1 に準拠して測定した。

【0178】

【実施例1】

内容積が10Lの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を2基使用して連続重合を行った。1基目の反応器の底部から、スチレン濃度が24重量%のシクロヘキサン溶液を2.38L/hrの供給速度で、またn-ブチルリチウムをモノマー100gに対して0.15gになるような濃度に調整したシクロヘキサン溶液を2.0L/hrの供給速度で、更にN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンのシクロヘキサン溶液をn-ブチルリチウム1モルに対して0.44モルになるような供給速度でそれぞれ供給し、70℃で連続重合した。

1基目から出たポリマー溶液を2基目の底部から供給、また同時に、ブタジエン濃度が24重量%のシクロヘキサン溶液を4.51L/hrの供給速度で、スチレン濃度が24重量%のシクロヘキサン溶液を5.97L/hrの供給速度で、反応温度はジャケット温度で調整し、反応器の底部付近の温度は約88℃、反応器の上部付近の温度は約90℃であった。その後、連続重合で得られたリビングポリマー溶液に、安息香酸エチルを使用したn-ブチルリチウムに対して当モル添加してカップリング反応を行った。

【0179】

次に、上記で得られたポリマーに、水添触媒Iをポリマー100重量部当たりTiとして100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水添反応を行った。その後メタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを重合体100質量部に対して0.3質量部添加した。

得られた軟質重合体(ポリマー1)は、スチレン含有量は67重量%、ブロックスチレン含有量は水添前の共重合体を検体とした四酸化オスミウム酸法で20重量%であり、水添後の共重合体を検体としたNMR法で求めたブロックスチレン含有量は、(Ns)値と式(F)を用いて算出した(Os)値として20重量%であった。ブタジエン部のビニル結合量は14重量%であり、水添前の共重合体を検体とした測定値と水添後の共重合体を検体とした測定値は同一であった。

水添率は96%であり、粘弾性測定における $\tan \delta$ のピークは15℃にスチレンとブタジエンのランダム共重合部分起因するピークとして存在していた。また、DSC法による結晶化温度及び結晶化ピーク熱量の測定において、ポリマー1は-50~100℃の温度範囲において結晶化ピークが現れず、結晶化ピーク熱量もゼロであった。

ポリマー1は、柔軟性、耐磨耗性、耐油性に優れ、引張残留歪率が少ない軟質重合体であった。

【0180】

【実施例2】

内容積が10Lの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器にスチレンを135g含有するシクロヘキサン溶液（モノマー濃度24重量%）、*n*-ブチルリチウムを全使用モノマー100重量部に対して0.065重量部含有するシクロヘキサン溶液及びN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンを*n*-ブチルリチウム1モルに対して0.75モル含有するシクロヘキサン溶液を仕込んだ後約70℃で30分反応した。次に、反応器内の温度を90℃に昇温した後スチレンを990gとブタジエンを240g含有するシクロヘキサン溶液（モノマー濃度24重量%）を一定の速度で連続的に1時間かけて反応器に仕込んで反応させた。この間反応器内の温度は90±3℃の範囲に調整した。その後、スチレンを135g含有するシクロヘキサン溶液（モノマー濃度24重量%）を一定の速度で連続的に5分かけて反応器に仕込んで約90℃で反応させた。

【0181】

次に、上記で得られたポリマーに、水添触媒Iをポリマー100重量部当たりTiとして100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水添反応を行った。その後メタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを重合体100質量部に対して0.3質量部添加した。

得られた軟質重合体（ポリマー2）は、スチレン含有量84重量%、ブロックスチレン含有量18重量%、ブタジエン部のビニル結合量11%、水素率98%であった。粘弾性測定における $\tan \delta$ のピークは70℃にスチレンとブタジエ

ンのランダム共重合部分起因するピークとして存在していた。また、DSC法による結晶化温度及び結晶化ピーク熱量の測定において、ポリマー1は $-50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において結晶化ピークが現れず、結晶化ピーク熱量もゼロであった。

ポリマー2は、柔軟性、耐磨耗性、耐油性に優れ、引張残留歪率が少ない軟質重合体であった。

【0182】

【実施例3】

実施例1の連続重合において、*n*-ブチルリチウムの供給量を変えると同時に、2基目から出たリビングポリマーに変性剤としてテトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン（以後、変性剤M1と呼ぶ）を重合に使用した*n*-ブチルリチウム1モルに対して0.5モル反応させ、得られたポリマーの水添反応において水添触媒IIを使用する以外は、実施例1と同様の方法で変性軟質重合体（ポリマー3）を得た。ポリマー3の変性率は約75%で、約25重量%の未変性の重合体が混在していた。

ポリマー3は、柔軟性、耐磨耗性、耐油性に優れ、引張残留歪率が少ない変性軟質重合体であった。

【0183】

【実施例4】

実施例2の重合において、得られたリビングポリマーに変性剤として1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（以後、変性剤M2と呼ぶ）を重合に使用した*n*-ブチルリチウムに対して当モル反応させ、得られたポリマーの水添反応において水添触媒IIを使用する以外は、実施例2と同様の方法で変性軟質重合体（ポリマー4）を得た。ポリマー4の変性率は約80%で、約20重量%の未変性の重合体が混在していた。

ポリマー4は、柔軟性、耐磨耗性、耐油性に優れ、引張残留歪率が少ない変性軟質重合体であった。

【0184】

【実施例5】

実施例 3 で得たポリマー 3 の変性軟質重合体の溶液に、該ポリマーに結合する官能基 1 当量あたり 1 モルの無水マレイン酸（以下、架橋剤 D 1 と呼ぶ）を添加して約 6 0 °C で反応させ、二次変性軟質重合体（ポリマー 5）を得た。

ポリマー 5 は、柔軟性、耐磨耗性、耐油性に優れ、引張残留歪率が少ない変性軟質重合体であった。

【 0 1 8 5 】

【実施例 6】

実施例 4 で得たポリマー 4 の変性軟質重合体ポリマーに、該ポリマーに結合する官能基 1 当量あたり 2. 1 モルの架橋剤 D 1 を配合して、3 0 m m ϕ 二軸押出機で 2 1 0 °C、スクリュウ回転数 1 0 0 r p m で熔融混練し、二次変性軟質重合体（ポリマー 6）を得た。

ポリマー 6 は、柔軟性、耐磨耗性、耐油性に優れ、引張残留歪率が少ない変性軟質重合体であった。

【 0 1 8 6 】

【発明の効果】

本発明の軟質重合体等は、柔軟性、耐磨耗性、耐油性に優れ、引張残留歪率が少ない軟質重合体である。さらに本発明の軟質重合体等を他の熱可塑性樹脂やゴム状重合体とブレンドした組成物は、耐衝撃性、引張強度、成形加工性等に優れる。これらの特徴を生かして、射出成形、押出成形などによって各種形状の成型品に加工でき、自動車部品（自動車内装材料、自動車外装材料）食品包装容器などの各種容器、家電用品、医療機器部品、工業部品、玩具等に用いることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 柔軟性、耐磨耗性、耐油性、引張残留歪率が優れる軟質重合体等を提供。また、該軟質重合体等と熱可塑性樹脂やゴム状重合体を組み合わせにより、物性、成形加工性等に優れた重合体組成物を提供する。

【解決手段】 共役ジエンとビニル芳香族化合物からなる水素添加共重合体、又は該共重合体と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体との組成物。a 特定量のビニル芳香族化合物含有量、b 特定量のビニル芳香族化合物重合体ブロック含有量、c 特定量の重量平均分子量、d 水添量の共重合体中、e、 $\tan \delta$ （損失正接）のピークが $-10 \sim 80^{\circ}\text{C}$ に少なくとも1つ存在する軟質重合体。

【選択図】 選択図なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000033]

1. 変更年月日	2001年 1月 4日
[変更理由]	名称変更
住 所	大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
氏 名	旭化成株式会社